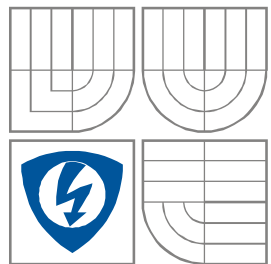


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

# ANALÝZA DEGRADAČNÍCH MECHANISMŮ OLIGOBUTADIÉNŮ

ANALYSIS OF DEGRADATION MECHANISMS OLIGOBUTADIENES

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

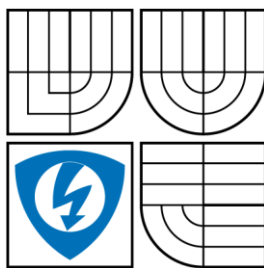
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. David Baťa

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. Martin Frk, Ph.D.

BRNO 2011



**VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií**

**Ústav elektrotechnologie**

# Diplomová práce

Magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. David Bařa  
**Ročník:** 2

**ID:** 78207  
**Akademický rok:** 2010/2011

## NÁZEV TÉMATU:

**Analýza degračních mechanismů oligobutadiénů**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s metodou dielektrické relaxační spektroskopie ve frekvenční oblasti a jejím využitím v diagnostice dielektrických materiálů. Prostudujte účinky klimatických činitelů, zejména viditelného a UV záření, na vlastnosti dielektrických materiálů. Zaměřte se na chemické změny probíhající v těchto materiálech a jejich příčinu.

S využitím dostupné literatury proveďte analýzu současné problematiky, která je řešena v oblasti diagnostiky vlastností polymerních a oligomerních materiálů v průběhu působení různých degračních činitelů.

Stávající experimentální zařízení modifikujte pro možnosti sledování vlastností oligomerních materiálů působením rozličných degračních a provozních činitelů. Vzorky kapalných oligobutadiénů, zakončených různou funkční skupinou, vystavte dlouhodobé expozici UV záření a v průběhu experimentu sledujte frekvenční průběhy složek komplexní permitivity v teplotní oblasti. Získané výsledky matematicky vyhodnoťte a fyzikálně interpretejte vyskytující se polarizační mechanismy s ohledem na různé složení a délku polymerního řetězce a teplotu expozice.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 7.2.2011

**Termín odevzdání:** 26.5.2011

**Vedoucí práce:** Ing. Martin Frk, Ph.D.

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**  
*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následku porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákona č.40/1961 Sb.

## **Bibliografická citace díla:**

BAŤA, David. *Analýza degradačních mechanismů oligobutadiénů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 117 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Frk, Ph.D.

## **Prohlášení autora o původnosti díla:**

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Analýza degradačních mechanismů oligobutadiénů* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujícího autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 Trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 26. května 2011

.....  
podpis autora

## **Poděkování:**

Velmi rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Martinu Frkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady i připomínky při zpracování mé diplomové práce. Dále děkuji RNDr. Jiřímu Tocháčkovi, CSc. za konzultace, pomoc a ochotu. Také bych chtěl touto cestou poděkovat své rodině a přátelům za vytvoření dokonalých podmínek ke studiu a tvorbě této práce.

## **Abstrakt:**

Tato práce se zabývá studiem vlastností kapalných oligobutadiénů ve střídavém elektrickém poli metodou dielektrické relaxační spektroskopie. Je prostudována současná problematika v oblasti diagnostiky polymerních a oligomerních materiálů v průběhu působení nejrůznějších degradačních činitelů a také možnosti zmírnění a potlačení těchto účinků.

Stávající zařízení je modifikováno pro možnost sledování polymerních materiálů při působení nejrůznějších degradačních a provozních činitelů. Experimentálně jsou prošetřeny účinky klimatických činitelů, zejména UV záření a teploty na průběhy frekvenčních závislostí složek komplexní permitivity s ohledem na různé složení a délku polymerního řetězce.

## **Abstract:**

This work deals with the studies of liquid oligobutadiens properties in AC electric field by dielectric relaxation spectroscopy method. The current issue in the diagnosis of oligomeric and polymeric materials during the activity of various degradation factors and options of their alleviation and suppression was studied.

The existing apparatus is modified for monitoring possibilities of polymeric materials during the action of various degradation and operational factors. Effect of climatic factors are experimentally investigated, especially UV radiation and temperature on the course of the frequency dependence of complex permittivity components with respect to the different composition and length of the polymer chain.

**Klíčová slova:** degradace polymeru, dielektrická relaxační spektroskopie, fotodegradace, komplexní permitivita, oligobutadién, teplota, ultrafialové záření

**Key Words:** polymer degradation, dielectric relaxation spectroscopy, photodegradation, complex permittivity, oligobutadiene, temperature, ultraviolet radiation

# Obsah

<b>ÚVOD .....</b>	<b>6</b>
<b>1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....</b>	<b>7</b>
1.1 SVĚTOVÁ PRODUKCE POLYURETANŮ .....	7
1.2 SOUČASNÉ NADČASOVÉ TECHNOLOGIE .....	9
1.3 VYUŽITÍ POLYMERŮ .....	10
1.4 EKOLOGIE .....	12
1.5 POLYMERY A ŠIROKÁ VEŘEJNOST .....	13
1.6 VÝZKUMNÁ ČINNOST .....	13
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST: DIELEKTRIKA .....</b>	<b>18</b>
2.1 CHARAKTERISTIKA DIELEKTRIK .....	18
2.2 DIELEKTRICKÁ POLARIZACE .....	18
2.2.1 Polarizační mechanismy .....	20
2.3 ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI DIELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ .....	22
2.3.1 Komplexní permitivita .....	22
2.3.2 Ztrátový činitel .....	24
2.4 DIAGNOSTIKA IZOLANTŮ .....	25
2.4.1 Dielektrická relaxační spektroskopie .....	26
<b>3 TEORETICKÁ ČÁST: ODOLNOST A DEGRADACE POLYMERŮ .....</b>	<b>34</b>
3.1 ZÁKLADNÍ DEFINICE .....	34
3.2 ROZDĚLENÍ .....	35
3.3 ULTRAFIALOVÉ ZÁŘENÍ .....	38
3.3.1 Odolnost vůči slunečnímu (UV) záření .....	40
3.4 ZKUŠEBNICTVÍ POLYMERŮ .....	46
3.5 PŘÍSADE DO POLYMERŮ .....	47
3.5.1 Plniva a s nimi spojené děje (stabilizace polymeru) .....	48
<b>4 TEORETICKÁ ČÁST: DOPORUČENÉ POSTUPY A NÁVODY .....</b>	<b>52</b>
4.1 MĚŘICÍ SYSTÉM .....	52
4.2 ZKUŠEBNÍ KOMORA PRO OZÁŘOVÁNÍ VZORKU .....	55
4.3 LABORATORNÍ ZDROJE SVĚTLA .....	56
4.4 ZKUŠEBNÍ VZOREK .....	57
4.5 VZNIKLÉ DEFEKTY .....	58
<b>5 POUŽITÉ VZORKY – OLIGOBUTADIÉNY KRASOL .....</b>	<b>59</b>
5.1 KRASOL LB .....	61
5.2 KRASOL LBH .....	62
5.3 KRASOL LBM .....	63
<b>6 MĚŘICÍ PŘÍSTROJE A POMŮCKY .....</b>	<b>65</b>
6.1 STÁRNUTÍ VZORKU .....	65
6.2 MĚŘENÍ VZORKU .....	67
6.2.1 První verze pracoviště .....	67
6.2.2 Současné pracoviště .....	72
<b>7 EXPERIMENT .....</b>	<b>79</b>
7.1 PRACOVNÍ POSTUPY .....	79
7.2 VÝSLEDKY EXPERIMENTU .....	81
7.3 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ .....	93
<b>8 ZÁVĚR .....</b>	<b>102</b>

<b>LITERATURA .....</b>	<b>105</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....</b>	<b>111</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ .....</b>	<b>112</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ .....</b>	<b>113</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH TABULEK.....</b>	<b>115</b>
<b>PŘÍLOHY.....</b>	<b>116</b>

# Úvod

Co bylo před desítkami let nemyslitelné, se pomalu, ale jistě stává skutečností. Všechny významné materiály jako kov, dřevo, kámen, nebo i tkaniny jsou nahrazovány jedním druhem materiálu, který začíná nad ostatními převažovat, například díky hmotnosti, ceně, odolnosti, nebo zpracovatelnosti. Nejen pro dokonalé možnosti náhrady materiálů, ale také pro jejich lepší vlastnosti, které se dají téměř modifikovat na míru. Kam jen lidské oko pohlédne, tam se setká s plasty.

Mezi nepoužívanější a dynamicky se rozvíjející skupiny nových materiálů, které se dostávají do popředí zájmu, patří již po řadu let polymery a kompozitní materiály na jejich bázi. Nacházejí uplatnění nejen ve stavebnictví a elektrotechnice, ale například i v lékařství, potravinářství, strojírenství. Mají řadu výhodných vlastností, a na jejich základě lze najít zastoupení téměř všude, kde je to možné, nejčastěji ve stavebnictví, jak již bylo uvedeno. Je to dáno také tím, že i přes nastalou ekonomickou krizi se stále stavělo, staví se a stavět se bude. Jedná se zřejmě o nejstabilnější a nejvíce se rozvíjející oblast průmyslu. Nejčastější použití se skrývá v náhražkách kovových konstrukcí, nebo jako tmely, lepidla, pojiva, těsniva a nátěry. V současné době se začínají v oblasti kompozitních materiálů uplatňovat typy založené pouze na polymerech. To vede ještě k větším nárokům na jejich kvalitu a vlastnosti, stejně tak tím vzrůstá význam zkoumání a odvozování nových typů, které poslouží přesně definovanému účelu. To vše je ještě podpořeno také hledáním levnějších možností materiálů z důvodu nastalé ekonomické krize.

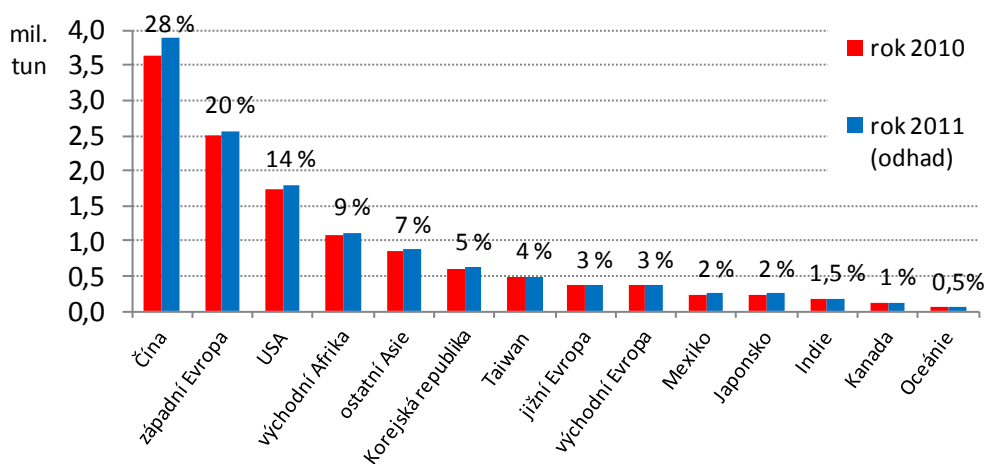
Stejně, jako se rozvíjí nové materiály, tak se mění s postupem času klimatické podmínky na zemi. Aktuálním tématem je neustále ozónová vrstva, na základě které se mluví o globálním oteplování a výkyvech mezi teplotami. Právě i tyto důvody vedou ke zkoumání materiálů, přesněji řečeno jejich odolnosti a stálosti při působení UV záření anebo při výkyvech tepla.

Z hlediska rozvoje jejich použití a s většími nároky na jejich kvalitu a vlastnosti, stoupá důležitost znát jejich strukturu, složení, užitné vlastnosti a chování v provozu při nejrozličnějších možných podmínkách.

# 1 Současný stav řešené problematiky

## 1.1 Světová produkce polyuretanů

V roce 2010 byly hlavními výrobními a spotřebitelskými regiony polyuretanových elastomerů Spojené státy americké, západní Evropa a Čína. Na trh s polyuretany dopadla v roce 2008 globální ekonomická krize, ta způsobila snížení spotřeby ve Spojených státech amerických a západní Evropě. V souvislosti s krizí se neočekává významné oživení dříve než v roce 2014. Růst spotřeby je v následujících letech odhadován v Číně o 7 % ročně, ve Spojených státech amerických a západní Evropě asi o 3 % ročně. Stejný růst je pozorován již od roku 1997 do nastalé ekonomické krize [26].



Obr. 1 Světová spotřeba polyuretanu a její procentuální podíl na trhu [26]

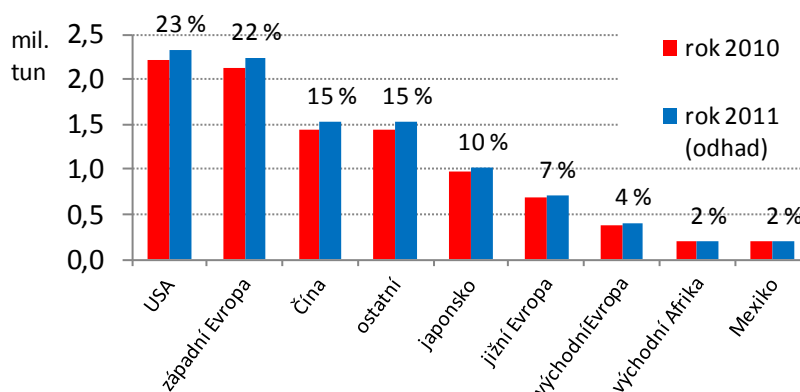
Polyuretany vynikají neobyčejně širokými možnostmi použití, oproti ostatním materiálům v gumárenství, hlavně svou mnohostranností. K nejčastější spotřebě dochází při výrobě obuvi, vláken, pryží, lepidel a tmelů. Mezi největšího lídra v oblasti polyuretanů patří firma Bayer. Další firmy, které se v minulých letech zabývaly výrobou polyuretanů, jsou například Dow, ICI, BASF, mezi české odběratele se řadí Gumotex Břeclav nebo tehdejší Kaučuk a.s.

## Světová produkce butadiénů

Od roku 1990 stoupá poptávka po pryžových výrobcích a naopak klesá dodávka přírodního kaučuku. Nastolený trend zvýšil poptávku po butadiénu za téměř poslední dvě

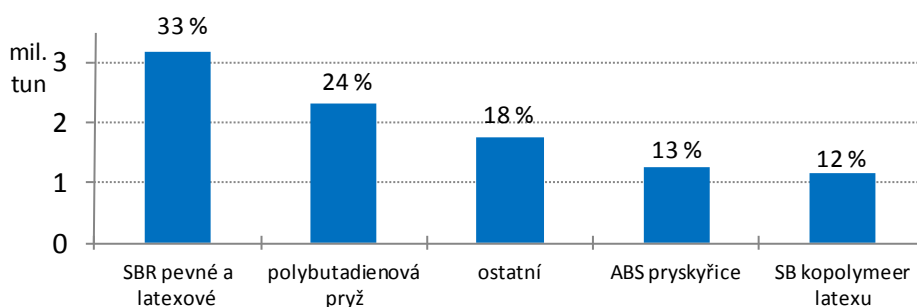


desetiletí exponenciálně. V roce 2009 byla spotřeba 9,3 miliónů tun (rozdělení spotřeby viz obr. 2). V důsledku ekonomické krize se spotřeba snížila o 7,6 % oproti roku 2008. Nicméně v roce 2010 již byl zaznamenán nárůst o 4,9 % a v podobném tempu by se měl nárůst pohybovat až do roku 2014 [54].



Obr. 2 Světová spotřeba butadienu a její procentuální podíl na trhu [15]

Světová spotřeba butadiénů připadá nejvíce na výrobu styren butadiénového kaučuku (SBR), který slouží převážně k výrobě pneumatik z 60 % až 70 %, dále pak k výrobě telefonů, koberec, obuvi, anebo jako podpora pryžových materiálů. Menší zastoupení má ABS kopolymer (akrylonitrilu, butadiénu a styrenu) a BS kopolymer latexu (butadien, styren), které se používají v automobilech, výrobcích z papíru a u koberec. Jednotlivé zastoupení spotřeby na výrobu je ukázáno na obr. 3 [15].



Obr. 3 Světové spotřeby butadienu podle konečného použití (rok 2010) a její procentuální podíl na trhu [54]

## 1.2 Současné nadčasové technologie

V současné době je řada nadějných technologií, které mohou posunout vývoj lidstva kupředu, avšak naopak i nemusí. Vše je předmětem výzkumných aktivit, které jsou k bližšímu a přesnějšímu poznávání zapotřebí.

Mezi nejmodernější současné aplikace polymeru patří například svítící kabelka. Jakmile se otevře, automaticky se zapne zdroj světla, který je v ní ukryt. Zdroj světla se skládá z kovů, izolátorů, průhledných elektricky vodivých polymerů a barevných pigmentů, které propůjčují osvětlení barvu. Popsaná technologie, říká se jí „svítící sendvič“, je velmi tenká a ohebná, což ji předurčuje k mnoha využitím, nejčastěji právě jako osvětlující prvek na řadě možných míst (letadla, metra, auta) [53].

Druhou současnou aplikací z budoucnosti je výroba sluneční baterie, která je zkonstruována z vodivého polymeru, za pomoci něhož vznikne neuvěřitelně tenký materiál Power Plastic. Polymer je pokryt nanočásticemi, které konvertují fotony v elektrický proud [53].

Další možná aplikace z budoucnosti je technologie Solid Surfaces. Český název nebyl ještě stanoven, ale začíná se uchycovat umělý kámen. Jedná se o přírodně sycený plast, který je odolný a trvanlivý jako kámen a navíc má lepší zpracovatelské možnosti, včetně ohýbání a tvarování [8].

Využití polymerů (oligobutadiénů) se začíná experimentálně uplatňovat i jako optický spínač, digitální a rukopisné ukládání dat do paměti [52] a jako optický modulátor. Přidávají se do základních organických materiálů a za pomoci UV záření a různých vlnových délek se na nich dá uchovávat informace a vymazávat.

Za všemi těmito technologiemi stojí objev, tedy i zkoumání polymerů, hlavně z hlediska jejich elektrického chování a také vlastností, kdy je lze jednoduše zpracovávat.

Již po řadu let zajímají polymery lidskou společnost. V posledních letech vědečtí pracovníci rozdělili výzkum na tři možná odvětví: polymery pro lékařské aplikace, materiály pro přenos, zpracování a uchování informací a inteligentní materiály. Existují lehká polymerní

vlákna pevnější než ocel, polymery co mění při natahování elektrické vlastnosti nebo se rozsvěčují, kapalně krystalické polymery vhodné pro konstrukční aplikace a pro zápis informací s vysokou hustotou i speciální polymery s nelineárně optickým chováním, které převádějí elektrický signál na optický [53].

### **1.3 Využití polymerů**

Podle používaných materiálů bývají pojmenovány jednotlivé doby lidského vývoje. Na začátku byla doba kamenná, následovaly doby bronzové a železné, nyní se nalézáme v multimateriálové. V pokračující tendenci může dojít na dobu plastovou. Již v současné době nahrazují mnoho materiálů (ať už sami nebo ve spojení) a v budoucnosti mohou nahradit téměř většinu materiálů, které se dnes používají. Například čím dál tím více nahrazují kovy. Dnes už se většinou vyrovnají kovům v jejich typických kovových vlastnostech (moduly namáhání, pružnosti, pevnosti) a v dalších faktorech (tvarování, hmotnost, odolnost proti korozi, cena) je začínají převyšovat. Jedinou slabší stránkou je zatím teplotní odolnost, kde jen zřídka kdy jsou použitelné nad 300 °C. Jistou alternativu přináší kompozity, které kombinují ty nejlepší vlastnosti kovu, polymeru, skla a keramiky. V dnešní době jsou založeny především na polymerní matrici a zpevněných vláken ze skla, uhlíku nebo kevlaru.

Největší boom v oblasti množství dosahují plasty ve stavebnictví, jedná se o pětinu všech vyrobených plastů. Ač se to možná zdá nereálné, plasty se dnes dostaly až do takového stádia, kdy se bez nich žádná stavba neobejde. Typickým použitím jsou plastové trubky pro rozvod vody, odpadu, plynu a elektřiny, plastová okna a dveře, plastové podlahové krytiny a izolační materiál na základy i střechy. Mezi jejich výhody patří síla, pružnost, odolnost proti vodě i teplu, lehkost, nenáročná údržba, barevnost, tvarovost nebo velikost. Hlavně je potřeba vyzdvihnout výborné izolační a těsnící schopnosti spolu s vysokou životností a bezúdržbovým provozem, včetně rychlosti a nenákladovosti technologie. Jedním z nejtypičtějších zástupců polymerů ve stavebnictví jsou polymerní vláknové kompozity.

#### **Polymerní vláknové kompozity**

Kompozitní materiály jsou známy již od starého Egypta (cihly z jílu a slámy). V současné době kde kdo zná beton se zabudovanými ocelovými tyčemi k vyztužení zdí. Od

80 let minulého století především díky vojenským potřebám nastal rozmach polymerních vláknových kompozitů i v civilní oblasti. Především se jednalo o letectví, elektrotechniku, dopravu, stavebnictví a medicínu. Neustálý vývoj, výroba a zdokonalování nových materiálů, vede k nacházení nových kompozitů, které mají potřebné (hledané) mechanické a fyzikální vlastnosti. Nejmodernější kompozity vynikají vysokou pevností, nízkou hmotností, trvalou odolností proti korozi, minimální údržbou, dobrými tepelnými, požárními a elektrickými vlastnostmi, lehkým opracováním, ale i montáží.

Kompozitním materiálem můžeme nazvat materiál, ve kterém jsou kombinovány minimálně dva komponenty, které se výrazně liší ve svých fyzikálních a chemických vlastnostech [64]. Existuje více druhů typů kompozitu, mezi ty nejlepší patří ty, kde je obsažen polymer. Jedná se o typ keramika – polymer, polymer – polymer (dříve zmíněná technologie Solid Surfaces). Nejvíce rozšířené jsou kompozity na bázi organických pryskyřic.

Pojivo slouží k pevnému „svázání“ jednotlivých vláken a také k jejich ochraně před poškozením. Co se týče samotného použití, tak nejčastěji se používají nenasycené polyestery (75 %), vinylestery (20 %), epoxidy a jiné pryskyřice (5 %) [64].

V současné době se dále a usilovně rozvíjí tato oblast, kde jde o snahu zlepšit především vlastnosti pro vlhké a korozivní prostředí. Dbá se především na zdokonalení přípravy jednotlivých vrstev pomocí chemického roubování a plazmové polymerace (vytvoření tenké vrstvy speciálních polymerů za pomoci organických par a plynů). Různou kombinací tlaku, teploty a výkonu můžeme v jednom technologickém procesu na jedné výrobní lince vytvořit množství polymerních materiálů, které mají odlišnou chemickou strukturu, složení i povrch a tím pádem i nepřeberné množství mechanických a fyzikálních vlastností.

### **Polymerní nátěrové hmoty**

Další použití polymerů jako pojiv, je v nátěrových hmotách. Zejména jako speciální pojiva pro tepelně odolné nátěrové hmoty. Vynikají především antiadhezními, tepelnými, mechanicky odolnými a zdravotně nezávadnými vlastnostmi. Použití nacházejí jako nátěrové hmoty na kovové povrchy, ochranné elektroizolační laky, pojiva elektroizolačních a tepelně

odolných tmelů a mechanicky odolný separační nátěr. Důležitou částí v jejich neustálém vyšším využívání hraje role snižování obsahu těkavých látek [66].

### **Polymerové povlaky**

V dnešní době jsou studovány nové chemické sloučeniny, které se zakotví do struktury polymerů, tak aby se nepotřebovali plniva. Jinak řečeno zakomponování (navázání) stabilizátorů na hlavní polymerní řetězec. Tato technologie má velký potenciál.

### **Polymerové tmely**

Z hlediska základních vlastností vynikají oproti ostatním dobrou přilnavostí bez nutnosti penetrace a stabilitou technologických vlastností. Technické vlastnosti, kterými převyšují ostatní, je celá řada. Snadná zpracovatelnost, kdy na vlastní pracovní proces nemá vliv okolní prostředí. Ekologičnost, kdy tmely neobsahují izokyanáty, oxiny ani rozpouštědla, s tím souvisí i nevznikání zápachu. Nevznikají bubliny, které se nejčastěji vytváří při výrobě. Tomu zabraňuje metanol a silanol. Druhý jmenovaný napomáhá i pružnosti materiálu. Dále pak aplikace při nízkých teplotách. Tmely si zachovávají svou nízkou viskozitu od 5 °C do 45 °C a mohou být aplikovány jednak ve vysokých teplotách a i v blízkosti rosného bodu. V neposlední řadě odolnost proti UV záření, nezabarvování, rychlost vytvrzování a přídržnou k podkladům [23].

## **1.4 Ekologie**

Rozporuplné názory panují na spojení s ekologií. Většina lidí považuje obecně skupinu plastů za ekologickou zátěž, což je ale z velké části mylná představa. Plasty slouží v řadě ekologicky příznivých aplikací. Podle podrobného rozboru, kdybychom je nahradili dřívějšími materiály, tak by především vzrostla až čtyřnásobně hmotnost, dvojnásobně emise skleníkových plynů a také dvojnásobně i finanční náklady. Navíc jde i v oblasti ekologie vývoj dopředu, jelikož byla vyvinuta řada nových postupů k recyklaci a také byly zhotoveny i rozložitelné plasty.

## 1.5 Polymery a široká veřejnost

Polymerům je věnována v dnešní době velká pozornost. Důkazem toho mohou být veletrhy a konference zaměřené pouze tímto směrem. Mezi nejznámější patří Mezinárodní veletrh plastů a kaučuku v Německu, kde v roce 2010 bylo 3102 vystavovatelů (13 z České republiky). Byly tam navázány k překvapení organizátorů mnohé vztahy a investice, což jen potvrzuje, že tento veletrh je velice přínosný a plastiko-kaučukářský průmysl se neustále rozvíjí. To podtrhuje i celosvětový zájem, veletrh totiž navštívili lidé z více jak 100 zemí celého světa. Především v oblasti energetické účinnosti a ochraně zdrojů je plastům, jakožto surovině pro kreativní ideje, předpovídána velká budoucnost [42]. Že nikomu není jedno, jakým směrem se bude průmysl ubírat, dalo na vědomí i vytvoření přehlídky Vize v oblasti polymerů.

Pokud nahlédneme do českých vod, tak důkazem zájmu o polymery a jejich rozvoj nám dávají samotné vysoké školy svými polymerními ústavy (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Univerzita Pardubice) nebo alespoň sekcemi na ostatních předních vysokých školách. K tomu několik odborných periodik s tematikou (Plasty a kaučuk, Chemické listy) anebo i další instituce, jako například Ústav makromolekulární chemie Akademie věd ČR a výzkumný ústav Polymer Institute Brno.

## 1.6 Výzkumná činnost

Přestože polymery, jak již bylo řečeno dříve, patří mezi nejvíce dynamicky se rozvíjející nový materiál, není až takový zájem zkoumat problematiku namáhání současně známých polymerních materiálů, jelikož se výzkum zaměřuje směrem k hledání nových materiálů. To vede k nedostatečnému publikování a velmi těžko dostupným informacím. I přes tuto skutečnost se najde vždy pár nadšenců, díky kterým lze uvést pár experimentů zasahujících do oblasti UV degradace více-funkčních polymerů a jejich stability.

Akcelerované stárnutí pomocí UV záření se hodnotilo v [62]. Byly porovnány tři druhy stárnutí: přirozené na povětrnosti, a dva za pomoci akceleračních přístrojů Weater-Ometer (W-O-M) a Q.U.V. a srovnávány při záření v oblasti 295 nm až 400 nm. Snahou bylo zjištění akceleračního faktoru mezi jednotlivými stárnutími na vzorcích

polypropylenu při dosažení fotooxidační degradace vzorku a také hodnoty energie dopadajícího záření. Ve výsledcích se došlo k následujícím závěrům. Vhodný obecný akcelerační faktor se nedá najít, jelikož se pohybuje od 5 do 31 (ztráta pevnosti v příčném směru: W-O-M = 5 a Q.U.V. = 8; 50 % pokles pevnosti: Q.U.V. = 31, W-O-M = 5) a je závislý na typu přístroje, podmínkách, materiálu a způsobu hodnocení degradace. Nejlepší korelace s povětrností byla pozorována u W-O-M, který má velmi blízké rozložení spektra záření a jeho energii k přirozené povětrnosti. Q.U.V. tester způsobuje rychlejší degradaci než W-O-M, při výrazně nižší dopadající energii ve sledovaných vlnových délkách. To je způsobeno rozložením intenzit spektra lampy, které je odlišné a z toho důvodu iniciuje jiné vazby v polymeru než v případě zbylých dvou metod. Na tento experiment navázal další, kdy se rozšířili dva výše zmíněné přístroje o nový Q-Sun a porovnávaly se podle [61] mezi sebou. Bylo zjištěno, že Q-Sun má podobné vypovídající schopnosti jako W-O-M, ovšem jeho výhodou je rychlejší čas zkoušky a menší provozní i pořizovací náklady. Při stárnutí UV nestabilizovaného polypropylenu je rychlost stárnutí v Q-Sun srovnatelná s Q.U.V. a obě jsou o 33 % rychlejší než W-O-M. U stabilizovaného polypropylenu došlo v Q.U.V. k výrazně vyšším ztrátám mechanické pevnosti než u Q-Sun. Při porovnání rychlosti změny barvy na povrchu polypropylenu docházelo k nejrychlejší změně u Q.U.V. a naopak, k nejpomalejší u W-O-M, ke kterým se přiblížilo i Q-Sun. Na povrchu PET byly barevné změny u Q-Sun dvakrát rychlejší než ve W-O-M.

Novými směry v UV stabilizaci ochranných povlaků a substrátů, z důvodu fotooxidační destrukce a tím zhoršení mechanicko-fyzikálních vlastností, se pojednává v [22]. Za účelem stabilizace polymeru se přimíchávají reaktivní UV stabilizátory benzotriazového typu do epoxidové ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  funkční skupina), akrylátové, alkydové ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$  funkční skupina) a polyesterové ( $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  funkční skupina) pryskyřice, které jsou v nich vázány kovalentní vazbou a z matrice jsou neextrahovatelné. Přítomnost „kyselých“ stabilizátorů (adice benzotriazu) v epoxidové pryskyřici je přínosné, jelikož dojde k zvýšení hustoty polymerní sítě. U akrylátové pryskyřice již nebyl tak pozitivní přínos, jelikož přítomnost methakrylátového stabilizátoru bylo pozitivní pouze v první části reakce (síťování), v následné druhé reakci (difúzi) probíhala naprosto stejná degradace jako bez stabilizátoru. Podobně dopadla i kyselina linolenová v alkydové pryskyřici, při 80 hm.% sušiny. Nebyl

shledán žádný účinek, ovšem při použití do 5 hm.% se očekává alespoň jisté pozitivní ovlivnění životnosti. Polyesterová pryskyřice s methakrylátovým stabilizátorem při 50 hm.% sušiny dopadla naprosto stejně, jako předchozí alkydová pryskyřice. Při zkoumání množství stabilizátoru, nutného k zabudování do polymerní sítě, se za pomoci optických vlastností (změna barevného odstínu) shledaly 2 hm.% ( $3 \text{ g m}^{-2}$ ) jako postačující. Při aplikaci většího množství nebyl nalezen žádný rozdíl.

Oxidační degradace Bisfenolu (BPA) v UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidačním procesu je studována v [47]. BPA je organická sloučenina se dvěma fenol-funkčními skupinami, která se přidává do polymeru za účelem zlepšení odolnosti. Rychlost rozkladu BPA je ovlivněna koncentrací H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peroxid vodíku), intenzitou UV záření a počáteční koncentrací BPA. Rychlost degradace se zvyšuje s koncentrací H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 5 do 20 mg na litr a sníží se při překročení 50 mg na litr. Z toho bylo ověřeno, že přebytek peroxidu vodíku zabraňuje oxidaci, jelikož jeho velké množství se chová jako zachytávač hydroxylových radikálů a následně sníží rychlost oxidace. Samotné UV záření zvyšuje rychlost rozkladu, což bylo potvrzeno třemi úrovněmi ozáření ( $23,2 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ ,  $67,2 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$  a  $121,8 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ ), kdy k největšímu rozkladu docházelo při  $121,8 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ . Čím vyšší intenzita UV záření, tím více se podněcuje tvoření hydroxylových radikálů. Rostoucí koncentrace BPA sníží rychlost degradace, protože molekuly BPA absorbují UV záření. Tím pádem pronikne méně UV k peroxidu vodíku, sníží se počet hydroxylových radikálů a tím se zmenší degradace BPA. Přidáním anorganických aniontů NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5 mmol na litr) do BPA má za následek další zpomalení účinků fotodegradace, jelikož tyto látky jsou schopny pohlcovat jisté množství UV záření. Studie ukázala, že přídavek BPA účinně zmenšuje degradační proces.

Vliv zrychleného UV stárnutí na dielektrické vlastnosti (složky komplexní permitivity) a zabarvení nejčastějších izolačních materiálů: PVC, PTFE a HDPE, byl zkoumán v [41]. Vzorky o tloušťce 2 mm byly vystaveny v testovacím Q.U.V. zařízení záření, teplotě a vlhkosti ve frekvenční oblasti od 20 Hz do 1 GHz. Namáhání materiálu probíhalo po 12-ti hodinových cyklech, při 8 hodinách UV ozáření a 4 hodinách působení tepla a vlhkosti po dobu 144 hodin (10 cyklů). Po kratší době ozáření byly sledované veličiny stabilní jako na začátku. Až po všech cyklech byl prokázán vliv vlhkosti absorbované do PVC vzorku, kdy došlo při nižších frekvencích k výraznému nárůstu dielektrické relaxace.



Z hlediska barevnosti došlo u HDPE a PVC ke změnám původního odstínu barvy. U PTFE nebyly zpozorovány žádné změny.

Degradace povrchu silikonové gumy HTV a syntetické pryže z etylén propylen dien monomeru (EPDM) používaných pro venkovní izolace při zrychlených UV povětrnostních podmínkách se studuje v [69]. Zkoumají se efekty na dané materiály při dlouhodobém vystavení (5000 h) UV záření na elektrické a chemické vlastnosti povrchu. Z optického a mechanického hlediska guma z HTV neměla nějaké větší změny po 5000 hodinách, ovšem u EPDM nastaly již po 1000 hodinách změny, které po 5000 hodinách dosáhly až k povrchové trhlině a křídování (tvorba jemného prášku na povrchu). Měrný povrchový odpor HTV se postupně zvětšil o 50 % na  $10^{14} \Omega \text{ m}^{-1}$ , zřejmě protože látka obsahuje spirálovitou povahu polysiloxanové molekuly, která vede k pomalejšímu rozpadu. V souvislosti s ozářením došlo u EPDM k větší ztrátě hydrofobičnosti z důvodu rozdělení reakce a následné generaci volných radikálů a skupin obsahujících kyslík. Generace volných radikálů a polární skupiny skrze rozštěpení postraních řetězců způsobuje strmou ztrátu měrného povrchového odporu u EPDM.

Vliv UV záření na čistý a  $\beta$ -nukleový izotaktický polypropylen byl studován v [68]. Polypropylen (PP) byl modifikován specifickým  $\beta$ -nukleačním činidlem (usnadnění krystalizace) založeném na N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamidu. Vzorky byly připraveny z původního i nukleovaného ( $\beta$ -PP) polypropylenu a vystaveny expozici UV záření v intervalu od 0 hodin do 240 hodin. Za pomoci mikroskopu bylo zjištěno, že  $\beta$ -PP má menší počet povrchových trhlin než původní PP, tudíž degraduje pomaleji. Dále byla zjištěna skutečnost, že UV světlo nedegraduje nukleační činidlo, protože krystalinita obou vzorků při krátké době expozice shodně vzrostla a stejně tak při dlouhé době shodně klesla. Výsledky z diferenciální snímací kalorimetrie prokázaly u obou vzorků, s rostoucím časem ozařování, pokles schopnosti krystalizovat. Celková nižší degrabilita u  $\beta$ -PP oproti původnímu PP je dána větší světelné absorpci  $\beta$ -PP, pro specifickou morfologii její krystalické fáze.

Měření a analýza dielektrických spekter butadienových oligomerů byla popsána v [18]. Byly pozorovány teplotní závislosti (- 25 °C až 10 °C) relaxačních procesů a jejich srovnávání ve frekvenční oblasti 100 Hz až 1MHz za pomoci dielektrické relaxační

spektroskopie. Předmětem pokusu byl hydroxylovaný oligobutadién KRASOL LBH tehdejší firmy Kaučuk Kralupy a.s. Byla prokázána přítomnost relaxace. S klesající teplotou se relaxační maxima posouvala k nižším frekvencím. Z Havriliak-Negamiho funkce byly získány koeficienty funkce rozdělení relaxačních dob  $\alpha$  a  $\beta$ , které s rostoucí teplotou mírně klesají. Pomocí Arrheniovy rovnice a jejího grafického zpracování došlo k ověření teorie relaxačních maxim, které se s klesající teplotou posouvají k nižším frekvencím. Jejich pozice je lineární charakteristikou a byla vypočítána aktivační energie  $W_0 = 154 \text{ MJ kmol}^{-1}$  na základě Arrheniova zákona.

Optické ukládání dat na bázi organických materiálů se zkoumá v [52], přesněji řečeno fotochemické chování kapalných krystalů v polymeru ukončených  $-\text{OH}$  skupinou. Vzorkem je polymer KRASOL LBH 3000 s přidáním azobenzenové skupiny, který je nanesen ve formě tenkého filmu na křemíkové destičce. Při ozáření UV zářením He-Cd laserem o vlnové délce 325 nm při 60 °C, dochází k místnímu přeorientování azobenzenové skupiny kolmo k vektoru elektrického pole. Přeorientování se dá využít k jednoduchému ukládání dat ve formě binárního kódu 0, 1. Následné vymazání orientace a dosažení zcela neuspořádaného stavu, bylo provedeno Hg-lampou o vlnové délce 365 nm.

## **2 Teoretická část: Dielektrika**

### **2.1 Charakteristika dielektrik**

Dielektrikum je látka, která se skládá z atomů, molekul a iontů. Klasifikace dielektrik je závislá, stejně jako jeho elektrické vlastnosti, na chemickém složení, skupenství a struktuře. Nejvíce používaným a účelným je rozdělení podle vnitřní struktury na nepolární a polární dielektrika. Další možnou charakteristikou dielektrik může být ideální dielektrikum, kde jsou všechny elektrické náboje vázány elektrostatickými silami, anebo reálné dielektrikum, kde je většina elektrických nábojů vázána a zbytek jsou pak volné elektrické náboje [40].

Velmi často dochází k zaměňování slov dielektrikum a izolant. Dielektrikum je látka, jehož hlavní technická vlastnost je schopnost polarizovat se v elektrickém poli. Toho se využívá k hromadění elektrické energie v kondenzátorech a jako kapacitní prvky v elektronických obvodech. Izolant je látka, jehož hlavní technická vlastnost je schopnost klást velký odpor průchodu elektrickému proudu. Využívají se hlavně k izolování vodivých těles s různým potenciálem. Dá se říci, že každý izolant je současně dielektrikem, avšak všechna dielektrika nejsou izolanty.

Po přiložení elektrického pole se v dielektriku vyskytují následující fyzikální jevy. Dielektrická polarizace, jedná se o pohyb vázaných elektrických nábojů. Elektrická vodivost, což je pohyb volných elektrických nábojů a dále pak dielektrické ztráty a elektrický výboj [27].

### **2.2 Dielektrická polarizace**

Dielektrickou polarizací se rozumí děj, který pobíhá v dielektriku po jeho vložení do elektrického pole. Jde o pružný pohyb silně či slabě vázaných nosičů elektrického náboje. Polarizace (její průběh) je přímo ovlivněna strukturou a stavbou daného dielektrika. U polarizace pozorujeme možnost a rychlost pohybu nosičů elektrického náboje, včetně vzdáleností, ve kterých se mohou pohybovat. Nejčastějším projevem polarizace dielektrika je orientace, nebo vznik nových dipólových momentů [40].

Většinou probíhá v látce současně více polarizací, což je dáno jejím vnitřním uspořádáním. Výsledný průběh polarizace je dán superpozicí jednotlivých dílčích polarizačních mechanismů.

Základní veličinou, která charakterizuje polarizační děje z fyzikálního hlediska dielektrik, je polarizovatelnost  $\alpha$ , která vyjadřuje schopnost polarizace látky (míra elektrizování). Se samotnou polarizovatelností úzce souvisí hodnota relativní permitivity  $\varepsilon'$ , ztrátového činitele  $\operatorname{tg} \delta$ , jejichž vzájemný součin je úměrný dielektrickým ztrátám. V neposlední řadě s polarizovatelností souvisí i životnost a stárnutí organických izolantů.

Po vložení dielektrika do elektrického pole na každou částici látky působí vnější (makroskopického) elektrické pole a také pole sousedních polarizovaných částic. Výsledná intenzita elektrického pole je dána součtem těchto složek elektrického pole a nazývá se intenzita lokálního elektrického pole. Velikost indukovaného elektrického momentu jedné polarizované částice je vyjádřena vztahem

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}_{lok}, \quad (1)$$

kde  $\vec{E}_{lok}$  je intenzita lokálního elektrického pole a je velikosti momentu úměrná.

Polarizované dielektrikum (jeho stav) lze popsat vektorem polarizace  $\vec{P}$  daný vztahem

$$\vec{P} = n \alpha \vec{E}_{lok}, \quad (2)$$

kde  $n$  je koncentrace polarizovatelných částic.

Další veličinou popisující elektrické jevy v dielektriku je elektrická indukce  $\vec{D}$ , která je charakterizována vztahem

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P}, \quad (3)$$

kde  $\varepsilon_0$  je absolutní permitivita vakua,  $\vec{E}_0$  je intenzita elektrického pole mezi deskami vakuového kondenzátoru.

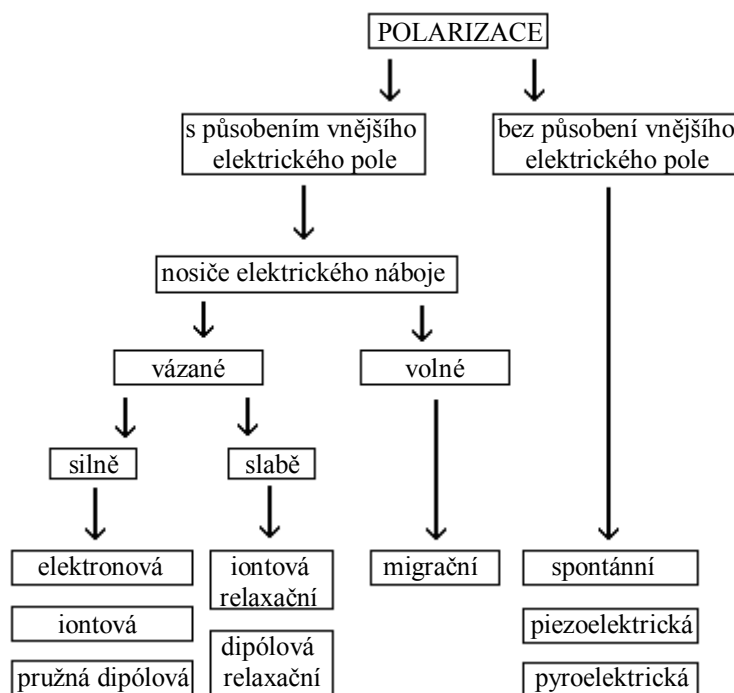
Pro dielektrika je polarizace přímo úměrná intenzitě elektrického pole jak vyjadřuje následující vztah

$$P = \kappa \varepsilon_0 E, \quad (4)$$

kde  $\kappa$  je dielektrická susceptibilita nabývající v elektrickém poli vždy kladnou hodnotu, pouze ve vakuu je rovna 0.

### 2.2.1 Polarizační mechanismy

V dielektrických materiálech, na základě chování látek v elektrickém poli, se vyskytuje několik typů mechanismů polarizace dielektrik. Každá polarizace se vyznačuje projevem typických vlastností, které souvisí se strukturou látky a chemickým složením. Rozdělení polarizačních mechanismů (jedno z možných) podle [40] je uvedeno na obr. 4.



Obr. 4 Rozdělení polarizačních mechanismů [40]

#### Deformační polarizace (elektronová, iontová, pružná dipólová)

Nosičem elektrického náboje při těchto polarizacích je iont, elektron nebo i stálý dipól (přímo ve struktuře látky). Nosič náboje je pevně vázán v atomu, molekule, nebo krystalu. Vnější elektrické pole jej může pouze z jeho rovnovážné polohy na zcela minimální

vzdálenost (menší než samotný atom) vychýlit. Výsledné ovlivnění relativní permitivity dielektrika, vychýlením nosičů náboje, může být velké. Po skončení působení elektrického pole dochází velmi rychle k navrácení nosičů do základních poloh, což má za příčinu velice krátké časy ustálení polarizace. Díky pevné vazbě částic neovlivňuje jejich tepelný pohyb celkový pohyb nosičů. Deformační polarizace není závislá na tlaku, nebo frekvenci, pokud nedojde k rozrušení látky nebo fázové přeměny - spojené se změnou struktury. Deformační polarizace jsou bezetrátové a s tím souvisí pevnost vazby nosičů náboje [40].

### **Relaxační polarizace**

Relaxační polarizace se výrazně liší od deformační delší dobou průběhu, ztrátami i formou. Ta je pro tuto polarizaci charakteristická relaxačními pochody. Relaxační polarizace se může rozdělit na iontovou a dipólovou. Na mechanismu se podílejí slabě vázané částice jako jsou molekuly plynných a kapalných dielektrik. Rozhodující roli zde hraje teplota neboli tepelný pohyb nosičů elektrického náboje. S jeho přičiněním mohou slabě vázané částice překonávat poměrně snadno potenciálové bariéry mezi jednotlivými možnými polohami. Bez přítomnosti elektrického pole k polarizaci nedochází, neboť tepelný pohyb nosičů je totiž chaotický a všechny možné polohy nosičů jsou tedy stejně pravděpodobné (nedochází k jejich nerovnoměrnému rozložení). Přiložením elektrického pole změníme poměry neboli výšky potenciálových bariér do té míry, že určité polohy nosičů náboje se stanou energeticky výhodnějšími (pravděpodobnějšími). Tím se stane rozložení nosičů náboje v objemu nerovnoměrné, vznikne asymetrie a jednotka objemu dielektrika získá dipólový moment. Dojde k relaxační polarizaci [40].

### **Migrační polarizace**

Migrační polarizace se vyznačuje účastí na polarizačních jevech kromě vázaných nosičů náboje také volnými nosiči elektrického náboje. Stejně jevy se vyskytují také u polarizace prostorovým nábojem, kde je nutnou podmínkou pro vznik polarizace existence makroskopických nehomogenit v daném dielektriku. Právě na nich se po přiložení elektrického pole zachycují migrující volné nosiče náboje a vytváří tak po přeskupení jinou prostorovou hustotu elektrického náboje. Ta se pak navenek projeví jako polarizace dielektrika.

Nehomogenitou (nečistota, prasklina a jiné strukturální defekty) rozumíme oblast s jinými vlastnostmi, než má základní dielektrikum, zejména jiná relativní permitivita a konduktivita. Nosiče elektrického náboje se snadno na těchto nehomogenitách zachytávají. Ve srovnání s předešlými polarizacemi je migrační polarizace nejpomalejší a stejně jako polarizace relaxační, jsou spojeny se ztrátou energie [40].

## 2.3 Základní vlastnosti dielektrických materiálů

### 2.3.1 Komplexní permitivita

Permitivita je fyzikální veličina, která nám říká, jak elektrické pole ovlivní schopnost dielektrického média se polarizovat v závislosti na aplikovaném elektrickém poli. Relativní permitivita  $\varepsilon_r$  je číslo, které nám udává, kolikrát se zvětšila kapacita deskového kondenzátoru, ve kterém bylo místo vakua použito dielektrikum [27]. Její hodnota se může měnit s frekvencí, vlhkostí, teplotou, intenzitou elektrického pole nebo i dalšími parametry. Pro vakuum je hodnota rovna jedné, jelikož v něm nemůže docházet k polarizaci. Pro ostatní materiály je větší než jedna, kdy hodnota je závislá na polarizačních mechanismech.

Dynamické vlastnosti dielektrika se projeví vlivem působení střídavého elektrického pole na dielektrikum, jehož intenzita  $\vec{E}$  je konstantní. Za pomoci polarizačních dějů se změní elektrická indukce  $\vec{D}$  o hodnotu vektoru polarizace  $\vec{P}$ . Jelikož se nejčastěji používá permitivita relativní, pak vznikne vztah mezi intenzitou elektrického pole a vektorem elektrické indukce ve znění

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}, \quad (5)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua.

Činitelem závislosti mezi intenzitou elektrického pole  $\vec{E}$  a elektrickou indukcí  $\vec{D}$  je veličina nazývaná komplexní permitivita, kterou lze vyjádřit vztahem

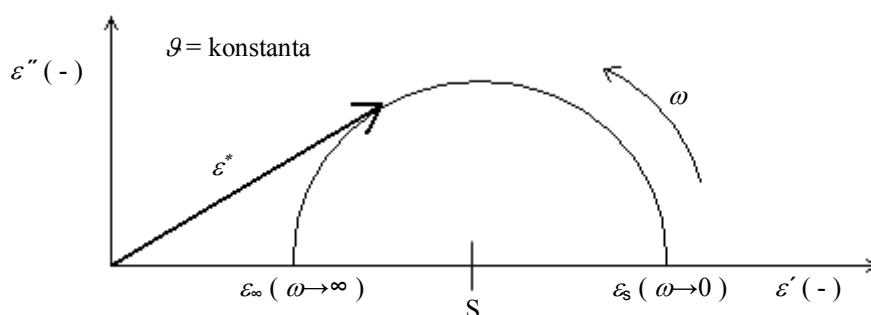
$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (6)$$

kde  $\varepsilon'$  je reálná složka komplexní permitivity a  $\varepsilon''$  je imaginární složka komplexní permitivity a popisuje chování technického dielektrika ve střídavém elektrickém poli. Grafickým znázorněním vztahu obou složek komplexní permitivity je Cole-Coleho kruhový diagram.

Za předpokladu, že nenastává rozptyl relaxačních dob, odvodil Debye vztah pro komplexní permitivitu

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j \omega \tau}, \quad (7)$$

kde  $\tau$  je relaxační doba,  $\varepsilon_\infty$  je optická relativní permitivita (při frekvencích blízkých optickým),  $\varepsilon_s$  statická relativní permitivita (při frekvencích blízkých 0 Hz),  $\tau$  je relaxační doba a  $\omega$  je frekvence ( $\omega = 2 \pi f$ ).



Obr. 5 Cole-Coleho kruhový diagram Debyeova průběhu

Pro praktické určování relativní permitivity se využívá samotné polarizace. Ta má za následek zvětšování elektrické indukce a tím pádem se zvětší náboj na elektrodách měřicího kondenzátoru. Měření elektrické indukce (náboje) se převádí na měření kapacity dle vztahu

$$\varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0}, \quad (8)$$

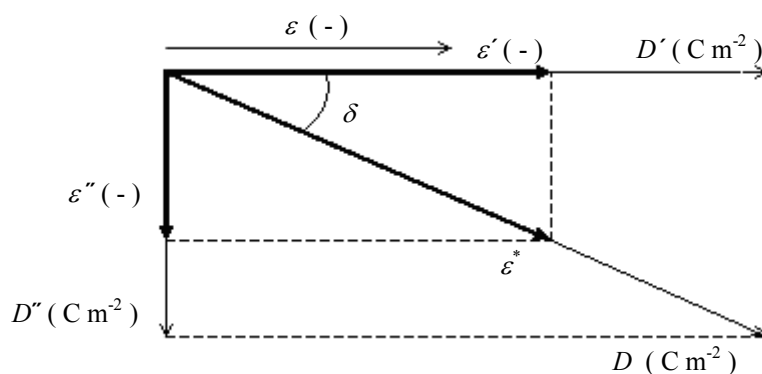
kde  $C_x$  je kapacita kondenzátoru s vloženým dielektrikem a  $C_0$  je geometrická kapacita. To je kapacita shodného kondenzátoru, kde místo dielektrika je vakuum a vypočítává se z rozměrů kondenzátoru.



### 2.3.2 Ztrátový činitel

Vznik dielektrických ztrát závisí na mnoha faktorech a pro každý materiál se různí v závislosti na jeho struktuře, druhu a vlastnostech, dále pak na chemickém složení, obsažených příměsích i nečistotách. Ztráty v dielektriku jsou závislé na elektrické vodivosti izolantů a na druzích polarizace, která se v daném dielektriku vyskytuje.

Ztrátový činitel  $\operatorname{tg} \delta$  se používá jako míra dielektrických ztrát ve střídavém poli. Slouží jako rychlé posouzení kvality daného dielektrika. Přesnější a hlavně objektivnější pohled nám poskytuje ztrátová, frekvenční a teplotní charakteristika. Jeho hodnota je ovlivněna teplotou, frekvencí a intenzitou elektrického pole. Za dobrý materiál se považuje takový, který má  $\operatorname{tg} \delta$  menší než  $10^{-3}$ , naproti tomu špatný je s  $\operatorname{tg} \delta$  větším než  $10^{-2}$ .

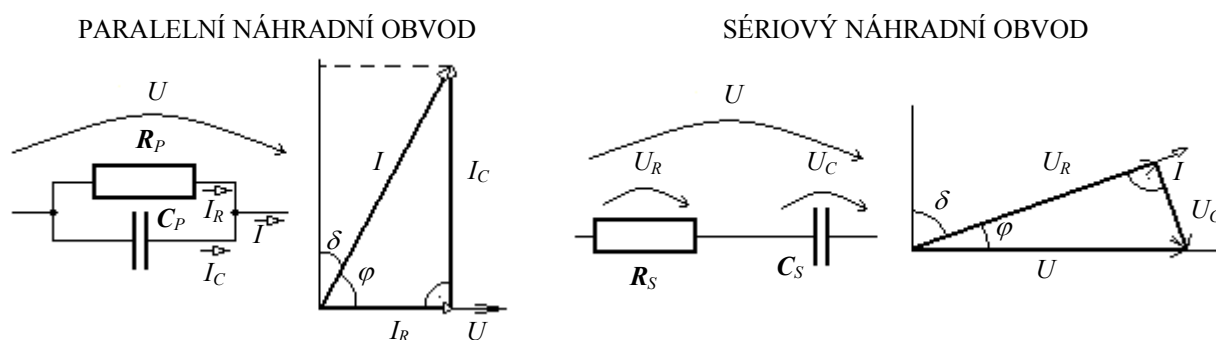


Obr. 6 Vektorový diagram elektrické indukce  $D$  a komplexní permitivity  $\epsilon^*$

Z vektorového diagramu na obr. 6 vyplývá vztah pro ztrátový činitel

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (9)$$

kde samotné  $\delta$  je míra nedokonalosti dielektrického materiálu a nazývá se ztrátovým úhlem.



Obr. 7 Náhradní obvod kondenzátoru se ztrátovým dielektrikem a jeho fázorový diagram [14]

Na obr. 7 je znázorněn náhradní obvod kondenzátoru se ztrátovým dielektrikem a jeho fázorový diagram v sériovém a paralelním zapojení. Za pomoci této náhrady, zapojení prvků bezztrátových a prvků charakterizujících ztráty, můžeme provést výpočet ztrátového činitele  $\tan \delta$ . Nutné je, aby byl činný výkon a fázový úhel ztrátové soustavy ekvivalentní ztrátovému výkonu a fázovému úhlu ztrátového dielektrika [27]. Pro tangentu ztrátového úhlu tedy platí

$$\tan \delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}. \quad (10)$$

Nejčastěji dosahuje  $\tan \delta$  malých hodnot, pro ně se obě náhradní schémata liší jen nepatrně. Odpor paralelního zapojení je mnohonásobně větší než odpor sériového zapojení, což vede k určování kapacity z paralelního zapojení. Z předchozích řádků tedy vyplývá, že rozdíly mezi oběma schémata se projeví až u velkých dielektrických ztrát.

V případě dielektrických ztrát v reálném kondenzátoru ve velkém frekvenčním pásmu elektrické vodivosti je vhodným modelem paralelní náhradní obvod. Pokud je dielektrikum téměř bezztrátové a ztráty vznikají hlavně odporem přívodů a elektrod, pak se jeví jako vhodný model sériový náhradní obvod [40].

## 2.4 Diagnostika izolantů

Zkoumáním informací o izolantech ve všech částech životní etapy v těsné návaznosti na technologie se zabývá elektrotechnická diagnostika. Ta rozděluje svou činnost do dvou oblastí. První přístup je fenomenologický, kdy jsou zkoumány signály do vzorku vstupující a vystupující. Je využíván po delší dobu, jsou s ním větší zkušenosti než s druhým přístupem,

který se zabývá ději ve struktuře diagnostikovaného objektu a nazývá se strukturální. Ten nám dává obsáhlejší informace a jeho zkoumání má menší rozptyl chyb. Oproti fenomenologickému přístupu je ovšem nákladnější, nejen na čas, ale i na aparaturu a znalosti obsluhy, která musí být speciálně proškolená.

Spolu s jednotlivými přístupy ožehavě souvisí i další možnosti rozdělení elektrotechnické diagnostiky, jedná se o destruktivní a nedestruktivní. Pojem nedestruktivní zkouška skrývá zkoušku, kdy nedochází k deformaci zkoušeného materiálu a ten tak může být po provedené zkoušce podroben další zkoušce, jednoduše řečeno zkoušku lze znovu zopakovat. U destruktivní zkoušky dochází k deformaci zkoušeného materiálu a ten se již nedá objektivně použít u další zkoušky. Tato zkouška je tedy hlavně ekonomicky náročnější.

Pro samotné zjištění parametrů a vlastností zkoumaného vzorku je zapotřebí diagnostického systému, který převede stavy zkoumaného vzorku do roviny signálů umožňujících tyto stavy popsat, kvantifikovat [40]. Všechna data, která získáme v signálové rovině, jsou statistická. Z toho důvodu musí být kladen důraz na splňování požadavků odpovídající vypovídající schopnosti. Tedy tomu, aby se data mohla reprodukovat nebo opakovat a aby bylo možné opětovné získání informací.

Existuje mnoho metod materiálové analýzy. Mezi ně patří nukleární magnetická rezonance (NMR), rentgenová difrakční analýza (XDA), elektronová difrakce, spektroskopie ve více oblastech, plynová chromatografie (GCH), dielektrická relaxační spektroskopie (DRS), metody termické analýzy (DTA, DSC) a mnohé jiné. Ovšem jen některé jsou vhodné pro použití na izolantech, mezi ty nejvhodnější patří spektroskopie.

### ***2.4.1 Dielektrická relaxační spektroskopie***

Za pomoci dielektrické relaxační spektroskopie (DRS), elektrické relaxační spektroskopie (ERS), impedanční materiálové spektroskopie a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) můžeme zkoumat elektrické vlastnosti materiálů, ve frekvenční oblasti od  $10^{-6}$  Hz do  $10^{12}$  Hz, díky elektrické polarizaci a elektrické vodivosti.

Nejpoužívanější metodou, která se využívá v diagnostice izolantů, je Dielektrická relaxační spektroskopie. Patří mezi analytické techniky s širokými možnostmi využití. Jedná

se o nedestruktivní měřicí metodu založenou na přítomnosti asymetrických funkčních skupin neboli elektrických dipólů. Z výsledků lze stanovovat (je sledována) velikost dipólů, míru jejich vzájemné interakce, nebo rychlost časové odezvy. To ji předurčuje k velkým možnostem využití. Například diagnostika procesů stárnutí, diagnostika vytvrzování lepidel a laků, diagnostika procesů v potravinářství a zemědělství, studium procesů zesklenní, studium procesů difúze, vyšetřování fáze morfologie a mísitelnosti, nebo návrh materiálů pro různé elektrotechnické aplikace.

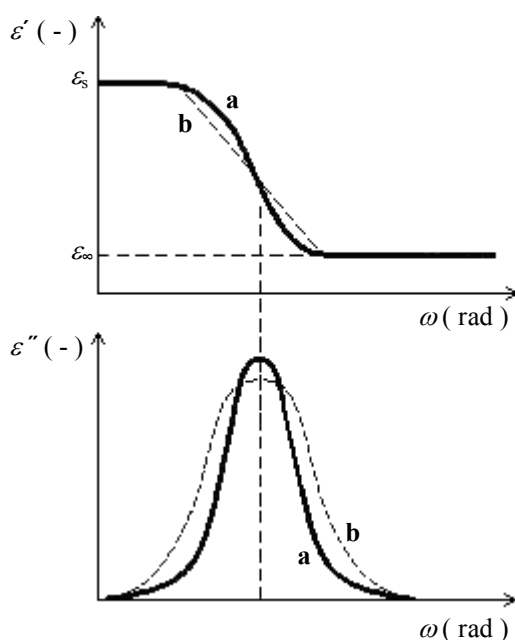
Dielektrická technika se opírá o přítomnost lokalizovaných dipolárních skupin řídící molekulární mechanismy relaxace vlastního materiálu [49]. Uvnitř daného materiálu jsou náboje volné, vázané a také slabě vázané, které se při jedné podmínce mohou chovat jako vázané a při jiné jako volné. Zkoumá se, jak již bylo naznačeno výše, interakce vázaných elektrických nábojů s vnějším elektrickým polem. Odezva elektrických nábojů je závislá na rozdílech permitivity spojených zejména s rozdíly velikosti přiloženého střídavého pole a jeho vedením mezi jednotlivými strukturami látky. Sledujeme ji díky vnějšímu elektrickému obvodu za pomoci snadno měřitelné veličiny. U stejnosměrných měření se jedná většinou o elektrický proud a u střídavých měření o impedanci [36].

S pomocí DRS jsou vyhodnocovány ze spektra impedance  $Z^*(\omega)$  závislosti spektra komplexní permitivity  $\varepsilon^*(\omega)$ , nebo konduktivity  $\sigma^*(\omega)$  na frekvenci, teplotě, času a také v některých oblastech na intenzitě střídavého elektrického pole a tlaku. Výsledná polarizace charakterizuje amplitudu a časový rámec kolísání hustoty náboje uvnitř vzorku, nebo transport iontů v heterogenních systémech. Relaxační doby se pohybují u kapalin s nízkou viskozitou kolem pikosekund a u skel až několik hodin. Ideální použití se nachází na frekvenci od  $10^{-5}$  Hz do  $10^{12}$  Hz a při teplotě v rozmezí - 170 °C až + 300 °C [19]. Tuto oblast je těžké pokrýt jedním přístrojem a postačí menší rozsah, který bude vyhovovat specifickým vlastnostem daného vzorku (oblasti použití) [57].

Výsledky a jednotlivé procesy pak můžeme popsat matematickými funkcemi. Vycházejí z experimentálně zjištěných složek komplexní permitivity v závislosti na frekvenci. Jsou definovány pomocí několika parametrů, u nichž sledujeme jejich závislost na vnějších vlivech.

### Matematický popis rozložení relaxačních dob

Systém s jednou relaxační dobou (podle Debyeho teorie) byl již popsán v kapitole 2.3.1, kdy se ke grafickému znázornění složek komplexní permitivity, vycházející z rovnice (7), používá Coleho-Coleho kruhový diagram Debyeova průběhu, který je znázorněn na obr. 5. V takovém dielektriku výrazně převažuje jeden typ polarizačního mechanismu a sestavená křivka má tvar půlkružnice se středem v ose x.

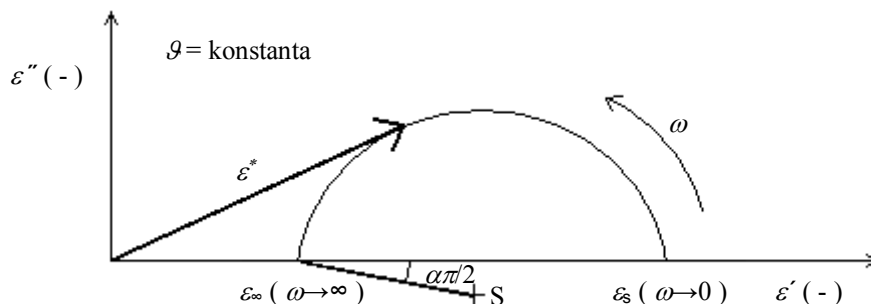


Obr. 8 Závislost složek komplexní permitivity na úhlové frekvenci **a)** pro jednu relaxační dobu **b)** pro distribuci relaxačních dob

Na obr. 8 jsou uvedeny průběhy složek komplexní permitivity. Je patrný rozdíl mezi systémem s jednou relaxační dobou a s distribucí relaxačních dob, jelikož v reálných podmínkách jsou relaxační procesy složitější a skládají se z více polarizačních mechanismů. Debyeho rovnice (7) v takovém případě už není plně použitelná. Matematických aparátů s distribucí relaxačních dob je více typů. Jedním z nich je Coleho-Coleho diagram se středem pod osou x znázorněný na obr. 9 a vycházející z rovnice

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}}, \quad (11)$$

kde  $\alpha$  je tedy distribuční parametr sloužící k popsání tvaru Coleho-Coleho diagramu a udává šířku distribuce. Jeho hodnota, stejně jako následujícího distribučního parametru  $\beta$  v rovnici (12), může nabývat hodnot od 0 do jedné (včetně).



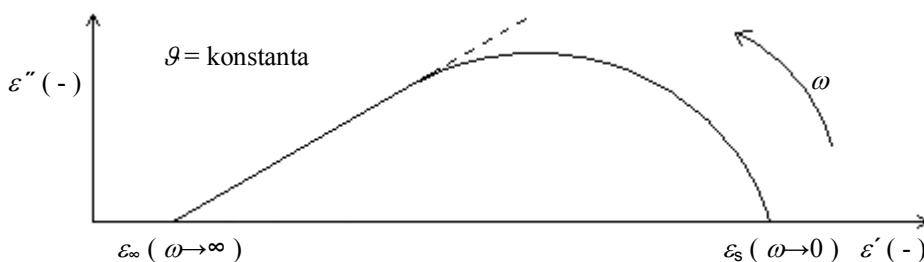
Obr. 9 Coleho-Coleho diagram s distribucí relaxačních dob (se středem pod osou)

Coleovo-Davidsonovo rozdělení je dalším typem matematického aparátu s distribucí relaxačních dob. Frekvenční průběh vychází ze vztahu

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j \omega \tau)^\beta}, \quad (12)$$

kde  $\beta$  je distribuční parametr charakterizující rozložení relaxačních dob a udává obloukovou míru úhlu svíraného osou x s tečnou oblouku komplexní permitivity.

Diagramem je opět polokružnice, ovšem v oblasti vysokých frekvencí se křivka výrazně odlišuje od půlkruhu a dosahuje téměř přímkovitého průběhu, jak je patrné z obr. 10.

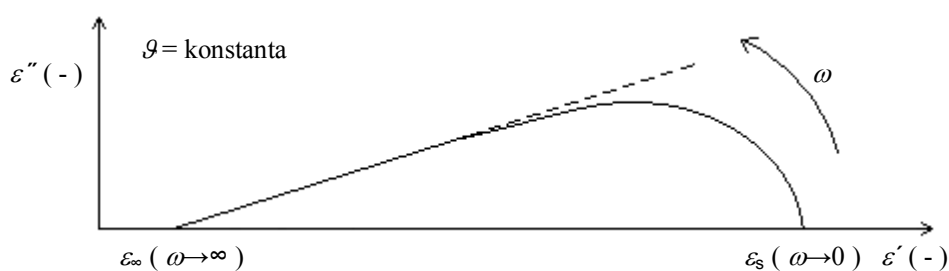


Obr. 10 Coleův-Davidsonův diagram s jedním distribučním parametrem

Spojením dvou předchozích diagramů vzniklo Havriliakovo-Negamiho rozdělení, které vystihuje ještě lépe chování reálného dielektrika. Je popsáno rovnicí

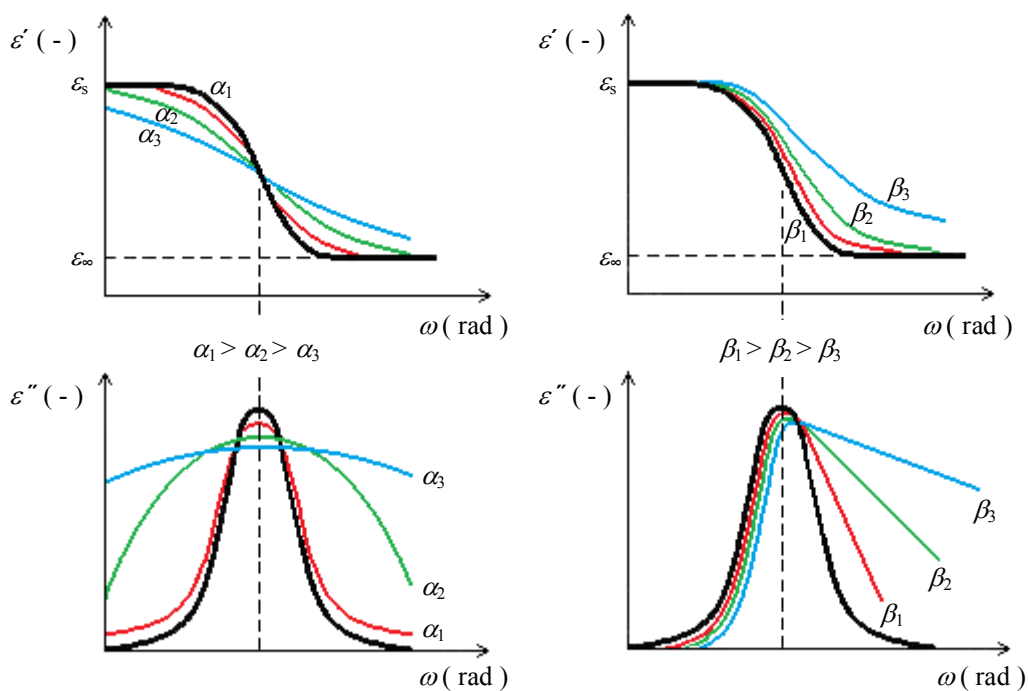
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (j \omega \tau)^\alpha\right]^\beta} \quad (13)$$

Na následujícím obrázku (obr. 11) je znázorněno Havriliakovo-Negamiho rozdělení. Zachovává si pouze v pravé části kruhový charakter, v levé je to přímka, stejně jako u Coleova-Davidsonova rozdělení, ovšem s osou x svírá podstatně menší úhel.



Obr. 11 Havriliakovo-Negamiho rozdělení

Na obr. 12 je znázorněn vliv koeficientů  $\alpha$  a  $\beta$  na průběhy složek komplexní permitivity.

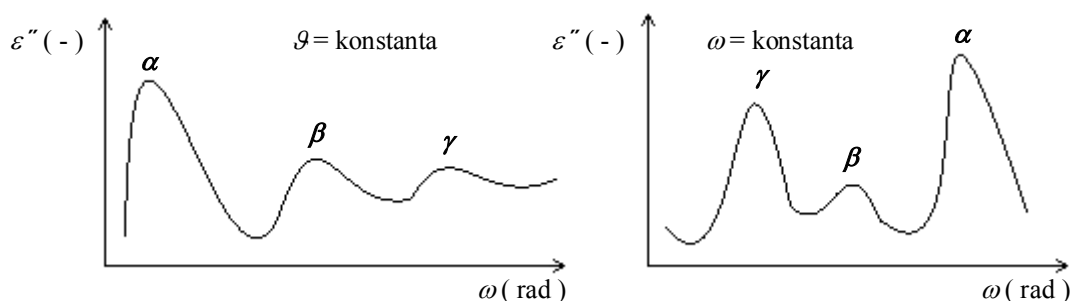


Obr. 12 Vliv koeficientů  $\alpha$  a  $\beta$  na průběhy relativní permitivity a ztrátového čísla [29]

V rovnici (13) jsou čtyři parametry: relaxační čas  $\tau$ , intenzita relaxace  $\Delta\varepsilon$  dána  $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  a distribuční parametry  $\alpha, \beta$ . S jejich pomocí se provede popis (matematický) relaxačního procesu. Toho se dosáhne tzv. fitováním (hledání parametrů numerickými metodami) Havriliakovi-Nagamiho funkce (pomocí DK 36, MS Office Excel).

### Relaxační mechanismy

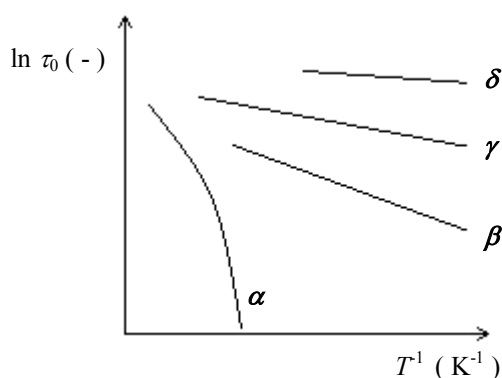
Dielektrický materiál se ve většině případů skládá z několika různých nosičů a v případě polymeru i z hlavního molekulového řetězce a bočních skupin řetězce. Tyto skutečnosti mají za následek výskyt různých relaxačních mechanismů v závislosti na pohyblivosti jednotlivých, výše zmíněných aspektů. Z důvodu odlišení jednotlivých pohybů byly zavedeny relaxační parametry  $\alpha, \beta, \gamma$  atd. podle počtu polarizačních procesů. Relaxace dielektrika je závislá především na teplotě a frekvenci, zřídka kdy i na jiném parametru, což může být například vlhkost. Ve frekvenční závislosti je parametr  $\alpha$  přiřazen k relaxačnímu mechanismu při nejnižší frekvenci,  $\beta$  k následnému nejbližšímu relaxačnímu mechanismu atd. [46]. V teplotní závislosti se  $\alpha$  parametr nachází při nejvyšších teplotách,  $\beta$  k dalšímu mechanismu při menších teplotách [57]. Oba dva případy jsou znázorněny na obr. 13.



Obr. 13 Příklad klasifikace relaxačních mechanismů [35]

Samotné průběhy jednotlivých relaxačních mechanismů lze matematicky popsat vhodnými funkcemi. Nejčastěji se využívá tzv. relaxační mapa (obr. 14), která vyjadřuje závislost polohy relaxace na teplotě  $\ln f_0 = f(T^{-1})$ .





Obr. 14 Relaxační mapa [36]

Relaxační mechanismy můžeme rozdělit do třech hlavních skupin. Tou první je primární relaxace, druhou sekundární relaxace a poslední jsou relaxace vyšších řádů.

Primární relaxace je charakterizována parametrem  $\alpha$ , ten je u polymerů nejvíce ovlivněn teplotou zesklenní (teplota, při níž se mění materiálové vlastnosti i o několik řádů [40], polybutadien má teplotu zesklenní 146 K), kdy dochází k přeuspořádání vnitřní struktury celého řetězce (pevný stav se mění na ohebnou – kaučukovitou strukturu) a tím pádem i k největšímu pohybu dipólů, které se navzájem ovlivňují (nepůsobí izolovaně). Tato relaxace je z toho důvodu nejsilnější. Popis chování lze popsat Vogelovou-Fulcherovou-Tammannovou rovnicí

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{T_a}{T - T_0} \right], \quad (14)$$

kde  $\tau_0$  je nejpravděpodobnější doba relaxace,  $T_a$  je aktivační teplota a  $T_0$  je Vogelova teplota, která souvisí s teplotou zesklenní [57].

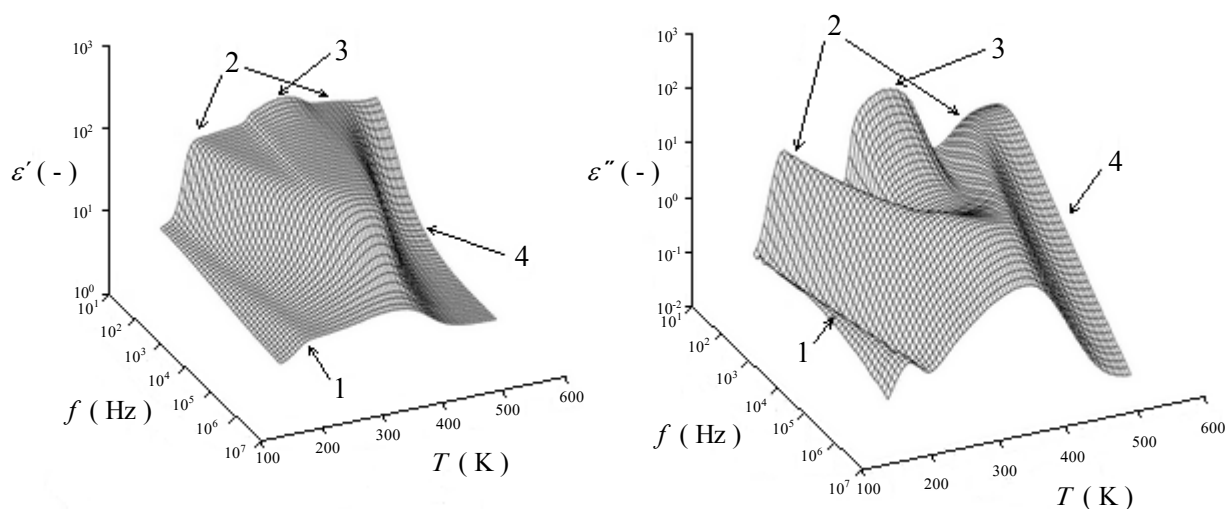
Sekundární relaxací rozumíme relaxaci  $\beta$ . Je spojena s lokálními pohyby jednotlivých dipólů. Příčinou mohou být pohyby některých vazeb v hlavním řetězci, nebo bočních částí řetězců polymeru [67] (nikoliv celého řetězce, jak je tomu u  $\alpha$  relaxace). Dále se pak mohou části řetězce rychle spojovat a rozpojovat s vodíkovou vazbou. Pro sekundární relaxaci je charakteristická její symetričnost a také většinou velká šíře jejího maxima. Sekundární relaxační procesy mívají teplotní závislost relaxačních časů podle Arrheniovy rovnice

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{k T}, \quad (15)$$

kde  $E_a$  je aktivační energie, což je prahová energie, která musí být překonána k tomu, aby se vyskytl relaxační proces v dané látce.

Mezi relaxace vyšších řádů lze zařadit  $\gamma$  a  $\delta$  relaxaci.  $\gamma$  relaxace je způsobena stejným principem jako  $\beta$ , ovšem menšími částicemi (menšími vazbami nebo částmi bočního řetězce). Z toho vyplývá, že k jejímu výskytu je potřeba menší aktivační energie. Posledním možným typem je  $\delta$  relaxace, v dielektriku se vyskytuje díky molekulám nečistot [29].

Jak již bylo řečeno, nejvíce je relaxace závislá na frekvenci a teplotě. Právě z důvodu závislosti dvou proměnných na jedné se využívají k vyhodnocování složek komplexní permitivity třírozměrné diagramy popisující celkový obraz dynamiky relaxace spojené s polarizací systému a mechanismy přenosu náboje [19]. Dva takové jsou na obr. 15, kde čísla ukazují jednotlivé relaxace v dielektriku.



Obr. 15 Příklad třírozměrných diagramů relativní permitivity  $\varepsilon'$  a ztrátového čísla  $\varepsilon''$  v závislostech na teplotě  $T$  a frekvenci  $f$  pro porézní sklo [19]

## 3 Teoretická část: Odolnost a degradace polymerů

### 3.1 Základní definice

Jedním z důležitých faktorů, který určuje praktickou použitelnost všech materiálů, je odolnost vůči degradačním činitelům okolního prostředí. Důležitou roli hraje co nejlepší znalost podmínek, ve kterých jsou aplikovány všechny materiály. Důvod je jednoduchý, možné zabránění případnému znehodnocování, anebo vymyslet způsob, jak je chránit proti degradačním činitelům okolního prostředí.

Odolnost můžeme definovat jako schopnost prvku, nebo části prvku (v našem případě druh polymeru) vzdorovat zatížení, napadání a podobným faktorům, které by jej znehodnotily tak, aby již nevykonával danou funkci jako na začátku, jak po něm bylo požadováno [32].

Znehodnocení, neboli degradaci materiálů můžeme definovat jako nežádoucí změnu jejich chemického složení [17] na základě fyzikálních a fyzikálně-chemických dějů, které jsou způsobeny činiteli okolního prostředí. Dochází ke změně jejich vlastností, což vede k znehodnocení materiálu, neboli k ztrátě jeho užitečných vlastností. Znehodnocení mohou způsobit různé vlivy, ty jsou vyjmenovány a popsány podrobněji na následujících stránkách (stránkách). Průběh a charakter těchto dějů nám udává míru znehodnocení, která je určována mechanismem degradačního děje. Rychlost průběhu degradačního děje se nazývá kinetika degradace [32]. Mechanismy degradačního děje pak s ohledem na podstatu a průběh dělíme na stárnutí (chemické změny, postupná změna vnitřních nebo vnějších parametrů), únavu (fyzikální změny, postupná změna vnitřních parametrů) a opotřebení (fyzikální a chemické změny, postupná změna vnějších parametrů).

Degradační děje se liší svou dobou trvání. Většina z nich trvá do té doby, než nastane rovnovážný stav (znehodnocování už neprobíhá). Krátkodobé degradační děje jsou ty, které působí nanejvýše dny a výsledkem je náhlé znehodnocení. Dlouhodobé degradační děje působí měsíce a roky a výsledkem je postupné znehodnocení.

Je důležité si uvědomit, že každý materiál reaguje na degradační činitele (děje) různým způsobem. Z tohoto pohledu může nastat trvalé znehodnocení (materiál se i po konci

působení degračních dějů nevrátí do původního stavu), přechodné znehodnocení (materiál se po konci působení konkrétní hodnoty degračních dějů vrátí do původního stavu) a vratné znehodnocení (materiál se vždy zcela vrátí do původního stavu) [32].

Polymery tvoří velkou skupinu materiálů, které se vyznačují specifickými vlastnostmi. V žádném případě to však nejsou univerzální materiály. Podle svého složení podléhají znehodnocení, které závisí na chemickém složení a struktuře polymeru, příměsích, nečistotách nebo i zpracování. Většina materiálů v elektrotechnice nejsou přímo čisté polymery, ale obsahují různé přísady a příměsi, které ovlivňují jejich odolnost proti degradaci. Dá se říci, že polymery mají obecně velkou odolnost proti znehodnocení. Právě tato schopnost je řadí k nejžádanějším ochranným prostředkům proti korozi kovů, stavebních hmot, dřeva a řady dalších možných materiálů [17].

## 3.2 Rozdělení

Jednotlivé literární zdroje se v jistých ohledech liší rozdělením jednotlivých vlivů (faktorů, odolností). Tato práce se snaží poskytnout ucelený náhled na rozdělení podle [17], [30], [31], [32] a [44].

### **Odolnost vůči přírodnímu prostředí**

Odolnost vůči přírodnímu prostředí se různí podle roční doby, zeměpisné polohy, nadmořské výšky, způsobu skladování a používání výrobků. Všechny nežádoucí účinky jsou většinou nazývány stárnutím.

Odolnost, která nás z hlediska diplomové práce zajímá nejvíce, je odolnost vůči slunečnímu (UV) záření s podrobnějším popisem v kapitole 3.3.1. Dále existuje několik dalších odolností, například odolnost vůči povětrnosti. Vítr není až tak destruktivní, ale spíše atmosférické nečistoty, jako písek, soli, mikroorganismy, které nese. Nejčastěji pozorujeme změny vzhledu i mechanických vlastností. Jak jsou polymery odolné vůči povětrnosti, záleží ve většině případů na jejich přísadách. Odolnost vůči kyslíku je neméně důležitá, jelikož všude kolem nás se nachází kyslík. Makromolekuly, které jsou nasycené nebo nerozvětvené jsou odolné vůči kyslíku. Dvojná vazba určují odolnost, čím větší je jejich počet v polymeru, tím méně odolné jsou. Vůbec nejcitlivější jsou v tomto případě právě kaučuky. Obecně se dá

řící, že za normálních podmínek je degradace velmi pomalá, ale i její malý rozsah vyvolává pokles molekulové hmotnosti, a tím i změnu vlastností. Podobnou charakteristiku degradace má i ozón, rozlišujeme tedy i odolnost vůči ozónu. Zde hraje důležitou roli použití polymeru, pokud se mechanicky nenamáhá, tak se na povrchu vytvoří ionizovaná vrstva. Ta brání následnému pronikání ozónu do polymeru a zpomaluje samotné znehodnocení. Na materiál může působit i nejen UV záření, ale i další záření, potom tedy rozlišujeme odolnost vůči záření o vysoké energii. Myslí se jím především záření gama ( $\gamma$ ). Stejně účinky má i uměle vytvořené rentgenové záření a svazky urychlených elektronů. Jejich vlivem se sítuje nebo štěpí makromolekulární řetězec polymerů. Někdy mohou oba děje probíhat zároveň u stejného materiálu (ovlivněno teplotou). Nejčastěji se degradace projevuje změnou zabarvení. Předposledním možným rozdělením je odolnost vůči biologickým činitelům, na kterou se klade velký důraz. Polymery nejčastěji napadají plísňe a dále pak hlodavci, jako je třeba hmyz. O možnosti napadení polymerního materiálu rozhoduje hlavně jeho chemické složení a samotné podmínky prostředí. Ničení vyvolávají metabolity, anebo enzymy produkované organismy, které naleptávají minimálně povrch polymeru. Poslední z možných odolností je odolnost vůči vodě. Ta působí na polymer jako vlhkost, déšť, mlha, sníh, rosa. Fyzikální účinek se projeví například změnou tvaru, velikosti, konzistence. Mechanický účinek může nastat v případě padání krup, prudkého deště, anebo také přeměnou zachycené vody v trhlinkách polymeru v led při teplotě pod 0 °C.

### **Odolnost vůči zvýšeným teplotám**

Bývá většinou rozhodujícím faktorem pro samotné použití polymerů. Za zvýšené teploty se považují teploty, které pro daný polymer nejsou obvyklé a pohybují se nad teplotou jeho běžného použití. Hodně záleží, zda teplo působí dlouhodobě, nebo krátkodobě. Účinkem zvýšené teploty je urychlení ostatních degradačních dějů ostatních činitelů, jelikož zvýšení teploty o 10 °C může zapříčinit až dvojnásobné zrychlení příslušné reakce. Zvýšené teploty, které se vyskytují v běžném prostředí, nestačí k degradaci, ale jak bylo řečeno, zvyšují rychlost ostatních reakcí. Případné znehodnocení se může u polymerů projevit dvojitým způsobem. Buď polymer měkne, nebo dochází ke změně struktury.

## **Odolnost vůči ohni**

Polymery ohni neodolávají, prakticky všechny jsou za určitých podmínek hořlavé, což mnohdy omezuje jejich použití v řadě aplikací. Hořlavost závisí na fyzikálních činitelích, které hoření ovlivňují a hlavně na chemické struktuře polymerů. Jejich hoření je složitý několikastupňový proces. Polymery se rozkládají, rozloženiny se znovu rozkládají a pořád dokola. Dokonalá odolnost proti hořlavosti je nemožná, ale pomocí přísad se dá zajistit větší odolnost vůči ohni nebo i samozhášivost. Velikost polymeru je důležitá pro rychlost hoření, jelikož k hoření dochází pouze na povrchu. Avšak zuhelnatělá vrstva izoluje polymer a tím snižuje rychlost hoření.

Asi nejvíce vhodná metoda hodnocení hořlavosti je stanovení limitního kyslíkového čísla. To určuje limitní koncentraci kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě polymer hoří, respektive, pod nímž plamen zhasne [30].

## **Odolnost vůči chemikáliím**

Je závislá hlavně na chemickém složení a struktuře polymeru, dále pak na přísadách, nečistotách, podmínkách působení v prostředí, anebo i v jakém jsou stavu, zda v krystalickém nebo amorfním. Působení chemikálií se dá ještě rozdělit na chemické (chemické reakce což vede ke změnám v chemické struktuře) a fyzikální (změna velikosti, tvaru a podobně).

Odolnost vůči kyselinám a alkáliím snižují hydroxylové, esterové, nitrilové a jiné polární skupiny v polymerním řetězci. Odolnost vůči organickým rozpouštědlům závisí na polaritě polymeru a rozpouštědla a také na fázovém stavu polymeru. Obecně platí, že polymer obsahující polární skupiny je napadán polárním rozpouštědlem a nepolární polymer nepolárním rozpouštědlem.

## **Odolnost vůči mechanickému namáhání**

K nejvýznamnějšímu poškození dochází při výrobě polymerů, tedy přesněji řečeno důležitou roli hraje kvalita a způsob jejich zpracování a neméně důležitou i teplota, při níž se zpracovávají a také styk se vzdušným kyslíkem v době zpracování. Nejvýznamější vlivy jsou ty, které způsobují vzrůst vnitřního pnutí ve výrobku. Často dochází k degradaci polymerních řetězců a k jejich zkracování a to hlavně při válcování, hnětení, mletí atd.

## Odolnost vůči lidskému faktoru

Z pravidla se nedá mluvit o odolnosti jako takové a dá se i říci, že se na ní velmi často zapomíná. Je neméně důležitou součástí odolnosti, jelikož člověk se většinou nedrží rad a pokynů, nebo je méně zručný (nešikovný) a různým nešetrným zacházením, ať už náhodným nebo chtěným, přispívá k samotné degradaci polymeru. Lidé jsou pouze na základě dřívějších testů, měření, pozorování a dalších postupů, pomocí návodu k použití nebo jiným technickým specifikacím, upozornění na správné zacházení s příslušným polymerem.

**Poznámka:** důležité je si uvědomit, že v běžném prostředí je polymer vystaven vždy několika faktorům současně, přesněji řečeno nějaké jejich kombinaci dle daných podmínek. Některé ze současně působících faktorů mohou polymery znehodnocovat a některé naopak zase zabraňovat znehodnocení. To nastává ale zřídka a téměř vždy dochází ve spojení více faktorů k degradaci polymeru [31].

Například při současném působení kyslíku a UV záření dochází k většímu poškození, než kdyby oba faktory působily samostatně. To stejné platí, přidá-li se k těmto dvěma faktorům například zvýšená teplota, vlhkost, mechanické namáhání a další činitelé.

## 3.3 Ultrafialové záření

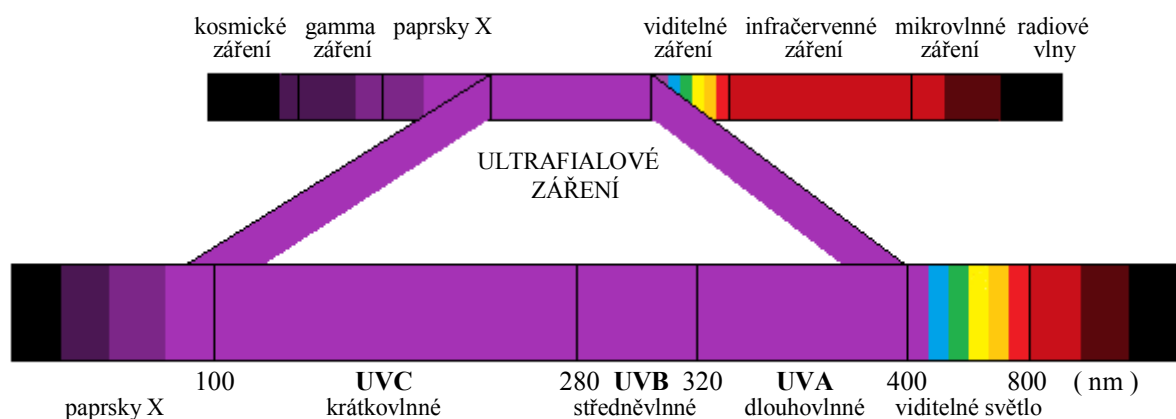
Ultrafialové záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou kratší než má světlo fialové barvy (viditelné světlo), avšak delší než má rentgenové záření, tedy 4 nm až 400 nm a frekvenci  $10^{15}$  Hz až  $10^{17}$  Hz. Z celkové energie slunečního záření, které dopadá na zemský povrch, připadá UV záření 5 % až 7 % [32]. Pro člověka je toto záření neviditelné (působí škodlivě na zrakový orgán), existují však živočichové (ptáci, plazi, některý hmyz), kteří jej dokážou vnímat.

Ultrafialové záření, jakožto oblast elektromagnetického spektra, se dělí na blízké ultrafialové záření o vlnové délce 200 nm až 400 nm a daleké ultrafialové záření o vlnové délce 10 nm až 200 nm. V tab. 1 je podrobnější rozdělení ultrafialového záření.

Tab. 1 Rozdělení ultrafialového záření

Název (zkratka)	$\lambda$ ( nm )	Název (zkratka)	$\lambda$ ( nm )
Blízké (NUV)	400 - 200	dlouhovlnné (UVA)	400 - 320
		středněvlnné (UVB)	320 - 280
		krátkovlnné (UVC)	pod 280
Daleké (FUV)	200 - 100	hluboké ultrafialové (DUV)	pod 300
		extrémní (XUV)	31 - 1

Na následujícím obrázku (obr. 16) je znázorněno celé spektrum záření s podrobnějším rozdělením samotného UV záření.



Obr. 16 Spektrum záření se zaměřením na UV záření

Zdroje ultrafialového záření jsou obecně tělesa zahřátá na vysokou teplotu, jako je slunce, výbojky nebo elektrický oblouk. Dělí se na přírodní a umělé. Mezi přírodní patří sluneční záření. Do umělých se řadí elektrický oblouk. Ten je nejběžnějším zdrojem ultrafialového záření rozprostřeného po celém rozsahu ultrafialového spektra. Intenzita ultrafialového záření oblouku roste úměrně s intenzitou proudu přiváděného na elektrody, přičemž se současně zvyšuje ve spektru záření podíl krátkovlnného záření. Dalším umělým zdrojem jsou xenonové a rtuťové výbojky. Používají se k léčebným a kosmetickým účelům, k prostorové dezinfekci a k dalším aplikacím.

Využití ultrafialového světla se nalézá v bankovním sektoru jako svítidla na kontrolu cenných papírů, kreditních karet a některých dokladů. Co se týče oblasti diagnostiky, jedná se především o spektroskopii, spektrofotometrii, biochemii. Optický průmysl má zastoupení v konstrukci výbojkových obloukových lamp (xenon, měď) a laserové technice. Využití se



také nalézá při přípravě polymerů s nízkou povrchovou energií pro lepidla a laky a v neposlední řadě v kontrolních systémech, především při kontrole elektrického průboje i detekci požáru.

### 3.3.1 Odolnost vůči slunečnímu (UV) záření

UV záření, které se nejvíce nachází v oblasti vlnových délek od 280 nm do 400 nm, je jedním z nejrizikovějších faktorů životního prostředí. Poškozuje totiž látky přírodního i syntetického původu. Absorpcí světelné energie dochází nejen u polymerů k rozsáhlé fotooxidační degradaci (popsána dále). To se projeví především v mechanicko-fyzikálních vlastnostech, které se zhorší [22]. Z toho důvodu je častým měřítkem polymerů odolnost proti UV záření, které je z hlediska znehodnocení nejvýznamnější složkou slunečního spektra. Většina surových polymerů velmi citlivě reaguje na sluneční záření, a proto má použití velice omezené. UV záření podnítí štěpení vazeb v polymeru a také reakce s jinými látkami.

Záření, které dopadne na povrch polymeru, může být odraženo (rozptýleno), propuštěno nebo absorbováno [30]. Většinou se záření rozprostře do všech těchto třech reakcí. Znehodnocení způsobuje absorpce, která je závislá na vlnové délce záření a na chemické struktuře polymeru.

Spektrální složení slunečního záření a složení ozařovaného polymeru rozhoduje o tom, zda vůbec a v jaké míře bude světlo makromolekulární látkou absorbováno. Každá látka má oblast vlnových délek (v závislosti na složení látky), která způsobuje její degradaci [16]. Některé hodnoty jsou uvedeny v tab. 2, jsou pouze přibližné, jelikož se mohou měnit v závislosti na nečistotách, zpracováním při výrobě nebo složením přísad. V polymeru tak mohou být látky, které absorbují světlo a přijatou energii předávají molekulám jiné látky, která vstupuje do reakce tzv. fotosenzibilátory. Nebo látky, které absorbují záření a vyzáří je v jiných vlnových délkách, nebo přemění na jiný druh energie tzv. stabilizátory.

Tab. 2 Vlnové délky záření vyvolávající destrukci polymerů [16]

Polymer	$\lambda$ ( nm )	Polymer	$\lambda$ ( nm )
Butadien	340 až 355	Polykarbonát	280 až 305 a 330 až 360
Polyamid	250 až 310	Polynylchlorid	310 a 370
Polyester	320	Polystyrén	318 a 340
Polyetylen	300	Polyvinylacetát	méně než 280

Reakci mezi dopadajícím zářením a látkou se všeobecně říká fotochemická reakce a může tedy při ní dojít k roztržení vazeb mezi dvěma atomy. V tab. 3 jsou vidět hodnoty energie některých vazeb, které jsou potřeba k jejich roztržení. Například při vlnové délce záření 300 nm je energie rovna  $399 \text{ MJ kmol}^{-1}$  a ta stačí k rozštěpení vazby uhlík-chlór, anebo i jiných vazeb podle [16]. Převodní vztah mezi vlnovou délkou a energií je ve tvaru

$$E = \frac{1,197 * 10^{-4}}{\lambda}, \quad (16)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka v nm.

Tab. 3 Energie vybraných vazeb [16]

Vazba	$E \text{ ( MJ kmol}^{-1} \text{ )}$	Vazba	$E \text{ ( MJ kmol}^{-1} \text{ )}$
C=C	837	C–H (ethylen)	444
C=O	729	C–H (methan)	410
C=C	607	Si–O	373 a 293
C=S	628	C–O	360
C–C (aromatická)	540	C–C (alifatická)	335
C–H (acetylen)	506	C–Cl	327
O–H	460	O–O peroxid	268

Absorbovaná energie nemusí vyvolat reakci v místě absorpce, ale může být vedena podél řetězce makromolekuly a způsobit štěpení slabších vazeb [30].

Absorbuje-li makromolekula kvantum světelného záření, absorbuje tedy energii. Velikost této energie rozhoduje o tom, zda v daném polymeru dojde k rozštěpení vazeb a následné degradaci polymeru [32]. Většina energie se spotřebovává na přechod makromolekuly do nestabilního excitovaného stavu (vyšší energetický stav) [30]. Přebytku energie se může zbavit předáním jiné molekule, vyzářením fotonu nebo tepla, nebo roztržením vazby. V mnoha případech však aktivovaná molekula zahajuje fotochemickou reakci.

U fotochemických reakcí se nemusí rozlišovat jednotlivé primární pochody (vyvolány přímým účinkem světla absorbovaného molekulou) a sekundární pochody (reakce molekul, atomů a radikálů vzniklých primárním procesem), ale berou se jako jeden celek. Z toho

důvodu se zavádí pojem kvantový výtěžek  $\Phi$ , který je důležitým parametrem pro charakterizaci fotochemických reakcí a je dán vztahem

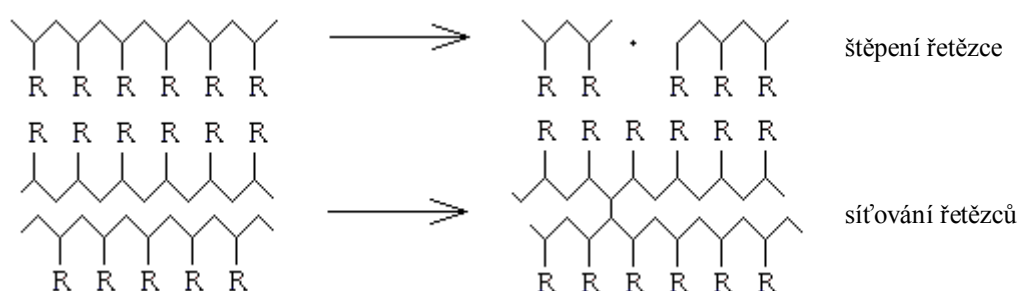
$$\Phi = \frac{\text{počet přeměněných molekul}}{\text{počet absorbovaných světelných kvant}} \quad (17)$$

Hodnoty kvantového výtěžku se pohybují od  $10^{-4}$  do  $10^6$ . Výtěžky menší než 1 jsou charakteristické pro látky, kde část aktivovaných molekul ztratila energii (například přeměnou na teplo) dříve, než mohla chemicky reagovat, nebo když sekundárními reakcemi vznikly produkty primární reakce. Výtěžky vyšší než 1 jsou naopak způsobeny reakcemi řetězového charakteru, které zahájila aktivní molekula. Hodnoty nám dále slouží jako možnost srovnávání odolnosti jednotlivých polymerů proti účinkům dané vlnové délky, či stanovení závislosti degradace jednotlivých látek na vlnové délce působícího záření [32]. V tab. 4 jsou uvedeny některé kvantové výtěžky pro vybrané polymery.

Tab. 4 Kvantové výtěžky pro vybrané polymery [32]

Polymer	$\lambda$ ( nm )	Kvantový výtěžek
Polyetylentereftalát	280 až 360	$5 \cdot 10^{-4}$
Kaučuk přírodní	250 až 400	$4 \cdot 10^{-4}$
Čistá celulóza	254	$1 \cdot 10^{-3}$
Polymetylmetakrylát	254	220
Polyetylen	250 až 350; 254	0,1; 0,04

Světelná degradace je charakterizována, jak je uvedeno v předchozích odstavcích, štěpnými reakcemi, dále pak ještě oxidačními a síťovacími reakcemi makromolekulárních řetězců. U oxidačních reakcí dochází ke ztrátě elektronu. Štěpení je charakteristické pro sloučeniny s násobnou vazbou, tedy i polymery. Z nasycených sloučenin vznikají nenasyčené za možného vzniku meziproduktu. Síťováním dochází k vzájemnému propojování polymerních řetězců pomocí kovalentních vazeb za vzniku prostorové sítě. Dále může při světelné degradaci nastat tvorba moneru, nebo jiných forem nízkomolekulárních látek a přeměna nebo tvorba nových funkčních skupin.

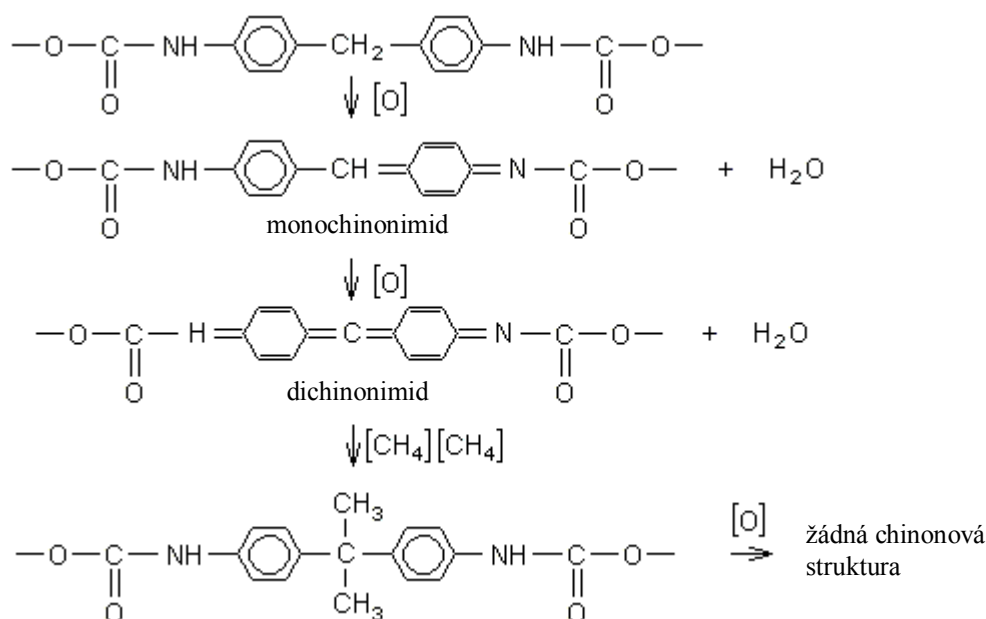


Obr. 17 Zjednodušené schéma štěpící a síťovací reakce; R je funkční skupina, nebo postranní řetězec

Existuje několik druhů reakcí na fotochemických procesech, které mají vliv na fotodegradaci polymerních materiálů, tou nejznámější a nejdůležitější je fotooxidace. Probíhá za přítomnosti kyslíku (molekulový kyslík a jeho první singletové stavy, atomární kyslík a ozón). Současné působení UV záření a kyslíku, urychluje proces degradace. Když při fotooxidaci přestane působit záření, oxidace se nezastaví, ale pokračuje po určitou dobu ve tmě v důsledku nahromadění nestálých produktů. Rychlost této oxidace je menší než rychlost fotooxidace a závisí na množství kyslíku [30]. Mezi další reakce patří fotodisociace, která spočívá v absorbování energie molekulou, která je větší než vazební energie vazby (disociační energie) a dojde tak k porušení vazby. Významnou součástí materiálů bývají peroxidy i hydroxidy, a vznik a rozklad hydroperoxidů je jednou z důležitých prvků degradačních mechanismů většiny materiálů. Při rozkladu makromolekulárních látek jsou nejčastějšími mechanismy reakcí Norishovy reakce typu I a II. Vyskytují se při vlnové délce 230 nm až 340 nm a dochází při nich k rozkladu na radikály. Jeden z dalších možných mechanismů je foto-Friesuv přesmyk. Jedná se o přesmyk skupin na benzenovém jádře v kyselém prostředí. Při působení UV záření je dále přesmyk rozlišen na Anderson a Rese foto-přesmyk. Fotosubstituce je založena na podobném principu jako přesmyk, akorát se jedná o výměnu ligandů (obecně celé skupiny, kdežto u přesmyku se přemístí jen část skupiny). Vznik dvojných vazeb je zapříčiněn fotoeliminací, kde vznikají malé stabilní molekuly většinou plynného skupenství. Naopak rozklad dvojných vazeb je zapříčiněn fotoadicí a fotodimerizace je speciální případy fotoadických reakcí, kdy dochází k několikanásobné fotoadici. Když je výsledným produktem sloučenina ze dvou molekul o větší molekulové hmotnosti, než byla původní, jedná se o fotokondenzaci. Poslední reakce se nazývá fotoizomerace. Při ní dochází při zachování stejné látky i počtu jejích prvků k přemísťování části strukturálního řetězce, jinak řečeno struktura cis se mění na trans a naopak.

## Fotodegradace polyuretanu

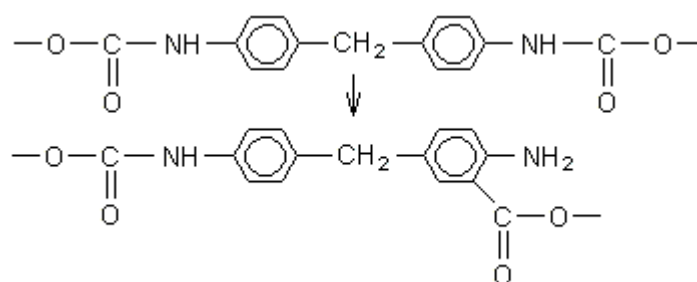
Jak bylo zmíněno již dříve, všechny polymery jsou náchylné k fotodegradaci a její rychlost závisí na struktuře samotného polymeru. Mezi nejjednodušší a nejčastější projev fotodegradace patří žloutnutí. Je to způsobeno, stejně jako ztráta mechanických vlastností, autooxidací uretanové vazby iniciované UV zářením za tvorby chinon-imidových struktur [5]. I přes tuto skutečnost mají polyuretany schopnost si zachovat své fyzikální vlastnosti. Tomuto mechanismu degradace se tedy říká autooxidační a je zobrazen na obr. 18.



Obr. 18 Fotodegradace urethanové vazby [5]

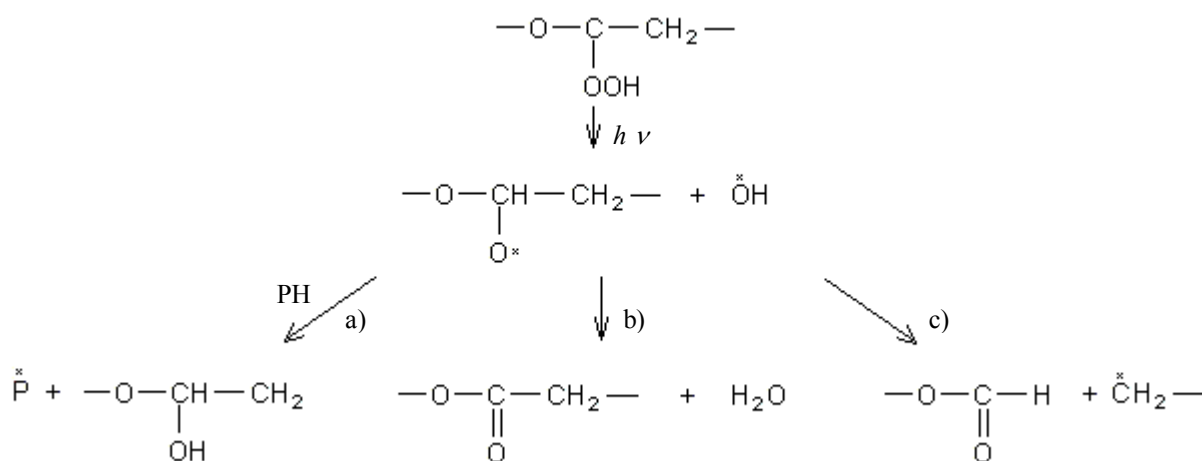
Za současného dodání kyslíku k prvku se z uretanové vazby na pravé straně uvolní vodík, tím tam vznikne imidová struktura. Zároveň se uvolní z prostředního prvku („zbytek metanu“) druhý vodík a spolu s dodaným kyslíkem vytvoří jako vedlejší produkt vodu a zároveň hlavní produkt zvaný monochinonimid (chinonová struktura). To stejné se v dalším kroku opakuje na levé straně a jako hlavní produkt vznikne dichinonimid. V posledním kroku je opětovné vrácení základní struktury do stavu, kdy neobsahuje žádný chinon. Dosáhne se toho přidáním dvou molekul metanu. Z každé z nich se uvolní jeden vodík, který se zpět naváže na imidovou strukturu a vznikne opět uretanová vazba. Ze dvou metanů zbudou metyly, které se navážou na prostřední uhlík.

V oblasti vlnových délek viditelného záření a UV záření, kromě části vlnové délky od 340 nm do 390 nm, dochází k mechanismu degradace foto-Friesovým přesmykem. Nejčastějším projevem je homolytické štěpení etherů a aminů. Jak již bylo řečeno, jedná se o přesmyk skupin na benzenovém jádře v kyselém prostředí při fotodisociaci na fenoly, kde se primární radikály rekombinují za vzniku meziproduktů (například fenylesteru). Na obr. 19 je ukázán mechanismus přesmyku. Nejbližší z vodíků na fenolu k uretanu se přesune k zbytku z uretanu (NH) za současného přemístění esteru odtrženého z uretanu na původní místo odtrženého vodíku. Jednoduše si prohodí místa.



Obr. 19 Foto-Friesův přesmyk [60]

Při následné fotooxidaci polyuretanu dochází zapříčiněním fotonu k homolytickému štěpení hydroperoxidu ( $\text{O}=\text{O}$ ) na dva radikály, kterými jsou makroradikál (vlevo) a hydroxyradikál (vpravo) a ty následně mohou reagovat třemi způsoby. Mechanismus reakce je na obr. 20.



Obr. 20 Reakce makroradikálu a hydroxyradikálu [5]

V části a) kdy jsou přidány makrosloučeniny (fosfor, vodík) dojde ke vzniku nestabilního hemiacetalu a radikálu fosforu z makroradikálu, díky odebrání vodíku makrosloučenině. Za b) nastane vznik esterové skupiny a vody z obou radikálů. Vodík navázaný v makroradikálu se přesune k hydroxyradikálu a tím z něj vznikne voda. Za pomoci uvolněného vodíku se z makroradikálu stane esterová skupina. V poslední části c) dojde k  $\beta$ -štěpení (homolytickému) makroradikálu za vzniku formiátu a metylového radikálu [5].

Esterová vazba v polyuretanech podléhá snáze fotooxidaci, zatímco polyesterová a polykarbonátová vazba je rezistentnější. Uretanová vazba v alifatickém polyuretanu je odolnější k fotodegradaci než v aromatickém. U alifatických polyuretanů tedy nedochází ke žloutnutí účinkem světla z důvodu nemožnosti přeskupení v tak vysoce konjugované struktuře [5].

### 3.4 Zkušebnictví polymerů

Základní zkušebnictví se zakládá z rozdělení do pěti kategorií atmosfér podle rozmanitých kritérií jako je například teplota, vlhkost, srážkový úhrn, intenzita slunečního záření nebo znečištění ovzduší.

Přirozené stárnutí je vůbec nejvěrohodnějším druhem metody, je však omezeno dlouhou dobou trvání. Většina materiálů má sloužit po dobu několika desítek let, tak je téměř nemožné tak dlouhé testy provádět.

Akcelerované stárnutí se snaží zastoupit přirozené stárnutí. Podle druhu zkoušení se dělí podle [44] na čtyři druhy zkoušek:

- zkoušky v solných komorách – rozprášený solný roztok v mlze,
- zkoušky v tropických komorách – vlhkostní a teplotní cykly,
- zkoušky v komorách se zvýšeným obsahem agresivního plynu,
- zkoušky v zařízeních urychlené povětrnosti.

V rámci našeho experimentu je nejdůležitější zkouška poslední, tedy zkouška v zařízení urychlené povětrnosti tzv. weatherometr. V ní se kloubí dohromady vliv vody

(vlhkosti) s intenzivním ozařováním. Tato metoda dokáže v průběhu několika dnů nebo málo týdnů nahradit skutečné podmínky, které mohou nastat v řádu měsíců nebo až roků.

Dlouhodobé zkušenosti ukazují, že urychlené zkoušky nejsou zpravidla srovnatelné s přirozeným stárnutím. Je nejvhodnější tedy provádět více druhů zkoušek a z nich sestavovat výsledné hodnocení, jelikož každá ze zkušebních metod má své výhody i nevýhody (omezení).

### **3.5 Přísady do polymerů**

Přísady (pojiva) jsou látky, které jsou zabudovány v polymerní látce, aniž by významně ovlivňovaly jejich vnitřní strukturu a přidávají se do za cílem zlepšení fyzikálních nebo chemických vlastností [6], nebo i třeba snížení ceny – hlavně pro zpracování. Konkrétněji se snaží zlepšit malou odolnost vůči degradaci, hořlavost, vznik elektrostatického náboje na povrchu, malou houževnatost a tvrdost, omezenou odolnost vůči chemikáliím, malou tvrdost za tepla.

Většinou se dají přísady klasifikovat podle účinků na vlastnosti vzniknutých polymerů, například na vlastnosti ovlivňující zpracovatelské vlastnosti, nebo užitkové vlastnosti apod. Mezi jednotlivým rozdělením je ale velmi tenká hranice, jelikož jedna přísada může mít vliv na více faktorů polymeru (při zpracování i použití). Z toho plyne, že výběr samotné přísady je velmi náročný a problematický. Dále lze podle samotných účinků dělit přísady na přísady modifikující fyzikální vlastnosti a na přísady s ochranným účinkem proti degradaci [6].

Pro samotný výběr přísady je třeba zohlednit mnoho faktorů, jako jsou například: vlastnosti polymeru, způsob a podmínky zpracování, požadavky na zpracování a používání, vlastnosti jednotlivých přísad a jejich možná interakce.

Podle efektu přísady [6], který požadujeme, dělíme přísady podle rozdělení v tab. 5.



Tab. 5 Druhy přísad podle efektu

Přísada	Efekt
Maziva	usnadnění zpracování, ovlivnění vzhledu i tepelné a světelné stability
Změkčovadla	snížení teploty skelného přechodu a viskozity taveniny = ohebnost, tvárnost
Tepelné stabilizátory	usnadnění zpracování = tváření a zpracování v úzkém teplotním rozsahu
Sítovací prostředky	nápomoc při vytváření příčných vazeb mezi makromolekulami
Plniva	zlepšení mechanických vlastností, zlepšení odolnosti proti degradaci
Nadouvadla	k odlehčení polymeru
Antigradienty	ochrana před vnějším prostředím
Retardéry hoření	vylučování problematických látek
Pigmenty	k zabarvení polymeru
Antistatické prostředky	zabránění statických jevů (přitahování, odpuzování), estetické a hygienické vlastnosti
Adhezní prostředky	zvýšení adheze

### 3.5.1 Plniva a s nimi spojené děje (stabilizace polymeru)

#### Reflexe (odraz)

Jedná se o přídavek pigmentů nebo plniv, která jsou nepropustná pro UV záření. Svou přítomností UV světlo odrazí dříve, než je schopné proniknout hlouběji do polymeru [44]. Nejčastěji se využívá u nátěrových hmot a nejoblíbenějším stabilizátorem je rutilová titanová běloba, jelikož bílé pigmenty odrážejí daleko více dopadajícího světla, než pigmenty jiné barvy (žlutá, oranžová, červená, modrá, zelená a hnědá). Ovšem u některých pigmentů může docházet k podpoře vzdušné oxidace. V tab. 6 je uveden procentuální odraz slunečního záření u pigmentů.

Tab. 6 Odraz slunečního záření o různé vlnové délce u různých druhů pigmentu (v %) [44]

Pigment	$\lambda$ ( nm )						
	320	340	360	380	400	420	440
TiO <sub>2</sub> (anatas)	5	5,5	17	66	95	100	100
TiO <sub>2</sub> (rutil)	3	3,5	5,5	9,5	20	84	98
ZnO	0	1	3	13	75	86	87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9	6,8	6,5	6,5	6	6	6,7
Saze	4,5	4,5	4,3	4,2	4,2	3,8	4,5

#### Absorpce (pohlcení)

Co se týče pohlcování slunečního záření škodlivých vlnových délek, tak některé pigmenty to dokážou. Vůbec tím neúčinnějším jsou saze (absorbuje-li i viditelné světlo, používají se v aplikacích u černých produktů). Při optimální velikosti sazí (15  $\mu\text{m}$  až 25  $\mu\text{m}$ )

stoupá stabilita polymerů proti UV záření zhruba do 2 % obsahu. Nejčastěji se saze aplikují v gumárenském průmyslu, kde stabilizují a dokonce zlepšují mechanické vlastnosti.

Oxid zinečnatý je nejlepším bílým absorbérem (oblast použití je 240 nm až viditelné světlo). Používá se pro čisté prostředí. Pro znečištěné prostředí se hodí oxid železitý, který má vysokou chemickou netečnost. Tab. 7 znázorňuje propustnost záření vlnových délek nitroemal obsahujících různé pigmenty.

Tab. 7 Propustnost záření různých vlnových délek různě pigmentovaných materiálů tloušťky 1 μm (v %) [44]

Pigment	λ ( nm )					
	302,3	313,1	342,2	365,5	404,7	435,8
Berlínská modř	45	10	21	31	56	58
TiO <sub>2</sub> (anatas)	0	0,6	6	18	32	35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	26	12	19,5	18	15
Chromovaná žlut'	14	14	14	14	18	11
ZnO	0	0	0	0	38	14
Saze	1	1	1	0,7	1	1,5

Důležitou vlastností při absorpci je i schopnost pigmentu odrážet UV záření, zvyšuje se tím ochranný účinek pigmentů (tmavé pigmenty).

Tam, kde se do polymerů nedávají pigmenty, se přidávají stabilizátory, které absorbují UV záření a přeměňují je na neškodné záření, které není nebezpečné pro polymer. Používají se organické absorbéry, které jsou účinné v oblasti vlnových délek 290 nm až 400 nm [44]. Důležité je, že je stabilizátor tepelně i chemicky stálý, čehož dosahuje vyzářením přebytku energie jako teplo nebo viditelné záření, popřípadě dočasnou tautomerní změnou.

Nejvíce se využívají o-hydroxybenzofenony (300 nm až 400 nm), nebo estery kyseliny salicylové.

Organické stabilizátory nejen pomáhají zamezovat degradaci pomocí UV záření, ale zároveň pomáhají i zabránit degradaci povětrností (při určité tloušťce vrstvy). Z toho důvodu jsou na ně kladeny velké požadavky [6] jako jsou: stálost ke světlu, nezabarvování polymeru, dobrá mísitelnost, malá těkavost, nevypíratelnost, tepelná stabilita a zdravotní nezávadnost.

### Dezaktivace (zbavení účinnosti)

Dezaktivace je zhášení excitovaného stavu a látkám, které to dokážou, se říká zhášecí. Jedná se o děj, kdy stabilizátor po styku s excitovanou polymerní molekulou převezme její energii absorbovanou chromofory a převede ji opět do stabilního stavu, čímž zabrání degradaci [44]. Podmínkou je, aby vždy došlo k neškodnému předání excitované energie. Mezi nejúčinnější zhášecí patří chláty přírodních kovů, hlavně niklu. Výhodou je i částečná absorpce UV záření, avšak mají menší tepelnou odolnost a hygienickou závadnost.

### Inhibice autooxidace

Jedná se o děj, který začne až po spuštění degradace. Má zakončit právě započnutý degradační děj dříve, než dojde k jeho většímu rozmachu. Účinkují tak například saze a skupiny  $-OH$  absorbérů UV záření. Nejčastěji se používají takzvané antioxidanty = „přerušovače řetězce“.

### Kombinace stabilizátorů a synergismus

Pokud směs světelných stabilizátorů, tepelných stabilizátorů a antioxidantů (použití pro polymery, co mají nízkou odolnost proti povětrnosti) převyšuje předpokládanou aditivní účinnost, mluvíme o synergismu. Například lze uvést kombinaci sazí s některými antioxidanty. Vliv vybraných kombinací stabilizátorů na odolnost proti povětrnosti ukazuje tab. 8.

Tab. 8 Srovnání účinku kombinace pigmentů se světelným stabilizátorem [44]

Stabilizační systém	Dávkování ( % )	Doba degradace ( měsíce )
Bez stabilizátoru	-	6
2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenon	0,3	36
TiO <sub>2</sub>	6	12
ZnO	6	16
ZnO - TiO <sub>2</sub>	2; 4	16
ZnO - TiO <sub>2</sub>	4; 2	18
ZnO - diethyldithiokarbamat zinečnatý	4; 2	32
ZnO - TiO <sub>2</sub> - diethyldithiokarbamat zinečnatý	3; 3; 1	36

### Dezaktivátory kovů

Oxidaci materiálu zvyšuje přítomnost i velmi malého množství železa, kobaltu, manganu, mědi, ceru a vanadu. Tomuto zabráňují právě dezaktivátory kovů neboli inhibitory

mědi. Ty zabraňují urychlenému termickému odbourávání polyolefinů. Využití nachází například hydraziny a bishydrazony benzaldehydu a salicylaldehydu, nebo také oxamidy a jejich deriváty.

### **Problémy se stabilizací**

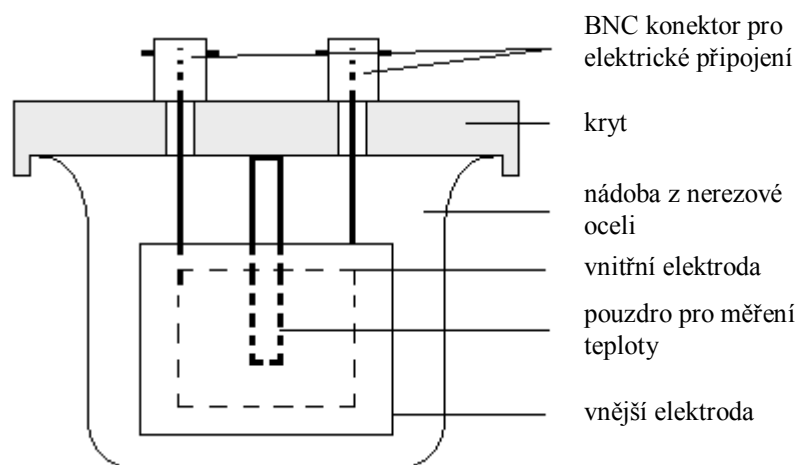
Momentálně neexistují univerzální stabilizátory. Některé polymery se stabilizují snadno a některé naopak hůře nebo v nejhorším případě vůbec. I ty nejlepší absorbéry ve větším množství zbarvují polymer. Navíc po určité době poklesne účinek světelných stabilizátorů (z důvodu degradace stabilizátoru nebo kumulativní degradace polymeru) [44].

## 4 Teoretická část: Doporučené postupy a návody

### 4.1 Měřicí systém

Samotný měřicí systém podléhá mnoha požadavkům, kterými by se měl řídit, aby byla zaručena požadující kvalita měření. Mezi ty vůbec nejzákladnější patří snadnost čištění, rozebrání a znovu sestavení, aniž by se změnilo vzájemné postavení elektrod. Mezi další vlastnosti se řadí nízká spotřeba kapaliny, snadná regulovatelnost teploty kapaliny uvnitř nádoby. Dále pak se nesmí materiál systému a kapalina vzájemně ovlivňovat, izolovaný držák elektrod nesmí být ponořen do kapaliny a spoje a vyústění musí být kvalitně stíněné. Systém by dále neměl mít příliš malé mezery umožňující vztlínání ani ostré kraje, které mohou být zdrojem nepřesnosti měření [14].

Nejčastěji jsou elektrody zhotovené z korozivzdorné oceli a izolace z borosilikátového skla, nebo taveného křemene. Ovšem některé kapaliny vykazují významnou závislost ztrátového činitele na materiálu elektrod, například chlórované deriváty, tak není korozivzdorná ocel vhodná. Místo ní se používá na elektrody materiál z hliníku nebo duralu.



Obr. 21 Příklad zkušebního systému navrženého pro kapaliny s nízkými dielektrickými ztrátami [14]

Na obr. 21 je znázorněn jeden z možných typů systému (na stejném principu je i použité měřicí zařízení v diplomové práci), který může být použit pro měření. Tento typ se vyznačuje přesnějším měřením vysoce izolačních kapalin. Vzdálenost mezi elektrodami je

obvykle 4 mm a použitý materiál je z nerezové oceli. Byl navržen tak, aby došlo k co nejmenšímu znečištění povrchu při styku se zkoušenou kapalinou.

### **Příprava systému (čištění)**

Systémy se před použitím proplachují jedním rozpouštědlem. Kde to nestačí, tak se aplikuje série proplachů rozpouštědlem, popřípadě použití více druhů rozpouštědel. Dále je vhodné použít po rozpouštědlech ještě očištění povrchu elektrod jemně abrazivním čisticím prostředkem a následně vždy destilovanou vodou.

Nejjednodušší postup přípravy systému vypadá následovně. Systém se dokonale rozebere a všechny součásti se jedna po druhé důkladně očistí zvoleným rozpouštědlem (zvolenými rozpouštědly) s následným oplachem destilovanou vodou. Po okapání se součástky elektrod umístí do nekontaminované sušárny na 30 minut při 110 °C. Po následném ochlazení, kdy teplota součástí bude přibližně stejná jako okolní prostředí, nebo lehce vyšší, se nádobka sestaví. Důležité je se po očištění dotýkat elektrod pouze čistými háčky nebo pinzetami, jelikož je nutné vyloučit dotyk rukou s jakoukoliv částí, která je při měření aktivní [14].

Pokud se systém nepoužívá, měl by se nechat naplněn rozpouštědlem, které na něj nemá žádné nežádoucí účinky. Systémy, které se nepoužívají pravidelně, by se měli čistit, skladovat a sestavovat v suchém a bezprašném prostředí [9]. Nejlépe je řídit se doporučením od jednotlivých výrobců.

Nejvhodnější postup čištění systému při použití jednoho typu kapaliny je shrnut v následujících krocích. Vypustíme kapalinu, která zůstává na nejrůznějších místech systému, až dosáhneme jeho vyprázdnění. Po dobu 5 minut vyplachujeme k odstranění všech testovaných kapalin vhodně zvoleným rozpouštědlem (cyklohexan na minerální oleje, polybuteny a alkybenzeny; etanol na organické estery; toluen na silikonové kapaliny). Oplachujeme různé části čistým etanolem a následně je všechny vysušíme v čisté peci při 80 °C po dobu 3 hodin. Poté se nechají ochladnout na pokojovou teplotu v exsíkátoru. Dále naplníme systém měřenou kapalinou, systém vyprázdníme a naplníme podruhé, teprve tehdy můžeme provést měření [14].

**Poznámka:** skutečně použitá příprava a čistění systému se přizpůsobuje potřebám a možnostem jednotlivým měřením. U diplomové práce bylo využito z každé normy něco, ovšem tak, aby proběhla co nejdokonalejší příprava a stejně tak i čistění.

### Kalibrace systému

Pro co nejpřesnější stanovení dielektrických vlastností (komplexní permitivity) se na začátek stanoví tzv. konstanta systému  $C_c$  pomocí kalibrační kapaliny se známou relativní permitivitou, což může být například benzen. Dále se pak konstanta stanoví podle vzorce

$$C_c = \frac{C_n - C_0}{\varepsilon_n - 1}, \quad (18)$$

kde  $C_0$  je kapacita měřicího systému se vzduchu,  $C_n$  je kapacita měřicího systému po naplnění kalibrační kapalinou a  $\varepsilon_n$  je relativní permitivita kalibrační kapaliny.

Rozdíl mezi hodnotami  $C_0$  a  $C_n$  je opravnou kapacitou  $C_g$  ( $C_g = C_0 - C_c$ ), s jejíž pomocí se vypočte relativní permitivita  $\varepsilon_x$  neznámé kapaliny podle vzorce

$$\varepsilon_x = \frac{C_x - C_g}{C_c}, \quad (19)$$

kde  $C_x$  je kapacita měřicího systému po naplnění měřenou kapalinou.

Výše popsany postup je zárukou, že bude dosaženo dostatečně přesných výsledků a to z důvodu toho, že eliminuje chyby parazitních kapacit, popřípadě nepřesné změření vzdálenosti elektrod [9].

### Plnění systému

Po předchozím důkladném očištění, osušení a poskládání se systém plní tak, aby nedocházelo ke vzniku nebo uchycení vzduchových bublin. Nejen při samotném plnění by se mělo dbát na to, aby systém nebo vzorek nepřišli do kontaktu s jakýmkoliv možným zdrojem znečištění. Je vhodné zkontrolovat okolní atmosféru, zda v ní nejsou obsaženy možné páry či plyny, které by mohli ovlivnit kvalitu vzorku.

## **Postup zkoušení se systémem**

Samotné měření se provádí v souladu s použitou metodou, nebo spíše s postupem, který je nezbytný pro daný typ zkoušky. Je potřeba si uvědomit, že při vyšších frekvencích nad 1 MHz je nutné, aby indukčnost jakýkoliv vodičů (přívodní, spojovací) v blízkosti nádoby neovlivnila výsledky [9].

Samotné měření by mělo být realizováno ve frekvenci, ve které bude daný materiál využíván, jelikož jen málo látek, například polystyren nebo polyetylen, má konstantní vlastnosti (permitivita, ztrátový činitel) v celém frekvenčním pásmu využívaném v elektrotechnice. Samotné změny parametrů, jak již bylo dříve zmíněno, nastávají díky polarizaci a konduktivitě dielektrika. K největším změnám dochází dipólovou a mezivrstvou polarizací.

## **4.2 Zkušební komora pro ozařování vzorku**

Provedení a konstrukce komory může být libovolné, avšak materiál musí být inertní a zajišťující rovnoměrné ozaření. Vhodné je mít možnost regulovat teplotu, jelikož při ozařování v uzavřenějším prostoru vzniká přebytečné teplo, které by mělo být odváděno. Stejně tak, je-li vyžadováno, musí být vybavena zařízením pro postřik vodou, nebo tvorbu kondenzátu na povrchu zkušebních těles. Dále se doporučuje použití radiometru, pro možnost kontroly ozaření.

Držáky, které nám drží zkušební vzorek, teploměr a další věci, musí být stejně jako komora vyrobeny z inertního materiálu, aby nedocházelo k možnému ovlivňování výsledků. Vzorky se do držáků umístí tak, aby nebyly vystaveny žádnému vnějšímu zatížení. Každý vzorek se nesmazatelně označí mimo zkoušenou oblast a zakreslí se také jeho umístění (poloha). Vyžaduje-li se porovnávání změny vzhledu a zabarvení, tak se část vzorku po dobu zkoušky zastíní neprůhledným krytem pro následné porovnání.

Před samotným umístěním vzorku do komory se provede kontrola, že přístroj pracuje za požadovaných podmínek (teplota, tlak atd.) a vytváří požadovanou činnost (například kontrola energie dopadajícího svazku, zda se nepoškodila, nebo nevypověděla funkčnost UV výbojka v lampě). Po celou dobu zkoušky musí být podmínky zachovány.



Je-li potřeba se vzorkem během zkoušky manipulovat, dbá se, aby nedošlo k dotyku s vystaveným povrchem, nebo jeho záměně. Po manipulaci se vzorek vrátí zpět, tak aby bylo umístění stejné a také orientace povrchu byla stejná [13].

### **4.3 Laboratorní zdroje světla**

Při samotném vystavení záření laboratorními zdroji světla je důležité zvážit, jakým způsobem a jak zrychleně chceme simulovat skutečné prostředí. Je podstatné zvážit efekty proměnlivosti ve zrychlené zkoušce vůči skutečné zkoušce, a jakým způsobem budeme interpretovat výsledky.

Žádné vystavení v laboratorních podmínkách nemůže být nikdy stejné, jako je u skutečných. Výsledky tudíž nemohu být brány jako náhrada, ale do jisté míry nám ukazují, jak se může degradace projevit, z toho důvodu je dobré si stanovit míru korelace shodnosti podmínek pro testované materiály za specifických podmínek [12]. Základní rozdíly mohou být dány například rozdílem UV záření. Laboratorní zdroje produkují stanovené záření o vlnových délkách, avšak většinou i jiné → menší než 300 nm. To může vyvolat zhoršení reakce a také zároveň není obsaženo v běžném denním záření. Nebo, při produkci přesně stanoveného záření neprodukují i ostatní záření „kolem“, které je v denním světle obsaženo. Další rozdíl je dán časem testu, kdy se většinou nechává laboratorní zdroj působit trvalému vystavení světla. V běžných podmínkách se nám však střídá den a noc. Z toho důvodu může dojít k odstranění reakcí, které se vyskytují pouze při tmavých podmínkách. Mezi ostatní faktory dále patří rozdíly mezi teplotou, vlhkostí, či imisemi a také absencí znečišťujících a biologických látek, jelikož v teplých a vlhkých místech se často vyskytuje nárůst biologických činitelů. Tyto látky mají významný vliv na mechanismus a rychlost degradace. Z výše uvedených rozdílů, které mohou nastat, i když jsou výsledky získány dle norem, by mělo docházet, jak již bylo řečeno pouze k porovnávání, nikoliv k stoprocentní náhradě „nezrychlených“ testů. Z těchto rozdílů také není vhodné stanovování přesného akceleračního faktoru – poměr mezi skutečným a zrychleným laboratorním stárnutím.

## **Konstrukce a expozice**

Zdroj expozičního záření a jeho umístění by mělo poskytovat jednotné ozáření po celém vzorku včetně ozáření snímacího zařízení. Co se týče přesných hodnot, ozáření na každém místě vzorku by nemělo klesnout pod 70 % maximální intenzity záření v dané vlnové oblasti. Pokud je ozáření minimálně 90 %, pak není nutné přemísťování zkušební vzorku. Pokud musí dojít, z jakýkoliv příčin, k polohování vzorku (nejen z důvodu intenzity menší než 90 %), mělo by se tak učinit periodicky, aby byla zaručena stejná úroveň ozáření po celém vzorku. Co se týče umístění radiometru (snímacího zařízení), měl by být umístěn tak, aby dostával stejné ozáření jako zkušební vzorek. Pokud nelze do této polohy umístit, pak by měl být kalibrován, aby se mohl použít pro jinou vzdálenost. Kalibrace by se měla opakovat častěji z důvodu kvality interpretace naměřených hodnot [12].

## **4.4 Zkušební vzorek**

Samotné metody, kterými se zkušební vzorky připravují a jak se s nimi manipuluje, mohou mít významný vliv na jejich trvanlivost. Z tohoto důvodu by metoda pro přípravu vzorku měla vycházet a být podobná té, jakou se samotný vzorek běžně zpracovává v každodenních aplikacích, nebo nejlépe v aplikacích, pro které jej chceme testovat.

### **Teplota**

Teplota je neméně důležitou součástí mechanismů změn vlastností parametrů. Ztrátové číslo může dosahovat maxima při určité frekvenci, která závisí na teplotě dielektrika [14]. V souvislosti polohy maxima ztrátového čísla vzhledem k teplotě, při které se měří, může být teplotní součinitel ztrátového činitele a permitivity kladný nebo záporný.

Teplota vzorků závisí hlavně na množství absorbovaného záření (tepelná vodivost, emisivita vzorku). U vzorku by měl být snímač teploty, který ji bude snímat mimo vzorek z toho důvodu, že ve většině případů se nedá zjišťovat přímo teplota vzorku během probíhající zkoušky. Měl by být umístěn tak, aby se mu dostávalo stejného ozáření, jako vzorku samotnému. Teplota, kterou ukazuje, potom závisí jednak na ozáření, ale i na laboratorní teplotě a rychlosti pohybujícího se vzduchu ve zkušební komoře. Musí se brát taky v úvahu doba odezvy na změnu teploty.

## Skladování

U zkušebních vzorků je nutné zabránit nežádoucímu přístupu vlhkosti k materiálu. Permittivita, ztrátové číslo a konduktivita se mění díky sorpci vody do zkušebního vzorku, nebo vytvoření vodního filmu na povrchu. Pokud se tak stane, je nutné vzorek kondicionovat, aby došlo ke správné interpretaci výsledků.

Nejen z výše uvedených důvodů by mělo skladování vzorků probíhat v temnu v laboratorních podmínkách, nejlépe v jedné ze standardních atmosfér uvedených v ISO 291. Některé materiály mohou i za skladování v temnu měnit svou barvu, zejména při zvětrávání. Z tohoto důvodu je nutné měření barev, nebo vizuální porovnávání provést co nejdříve po expozici [12].

### 4.5 Vzniklé defekty

Intenzita změn vzhledu, množství a velikost defektů se klasifikuje pomocí číselné stupnice od 0 do 5. Přičemž 0 značí žádné změny, kdežto naopak 5 značí zřetelné změny, jejichž další rozlišování už nemá smysl. Zbývající stupně jsou rozlišovány tak, aby došlo k celému rovnoměrnému pokrytí stupnice [11]. V tomto smyslu je dovoleno používat i mezistupně, ale je to omezeno předpokladem detailnějšího popisu změn. K jednotlivým stupňům musí být taky doplněna procentuální část defektu z celkové velikosti, anebo rozměry defektu k rozměrům celé plochy.

Pod změnou vzhledu se rozumí změny barevného odstínu (např. žloutnutí). Klasifikace se provádí podle tabulky.

Tab. 9 Klasifikace intenzity změn [11]

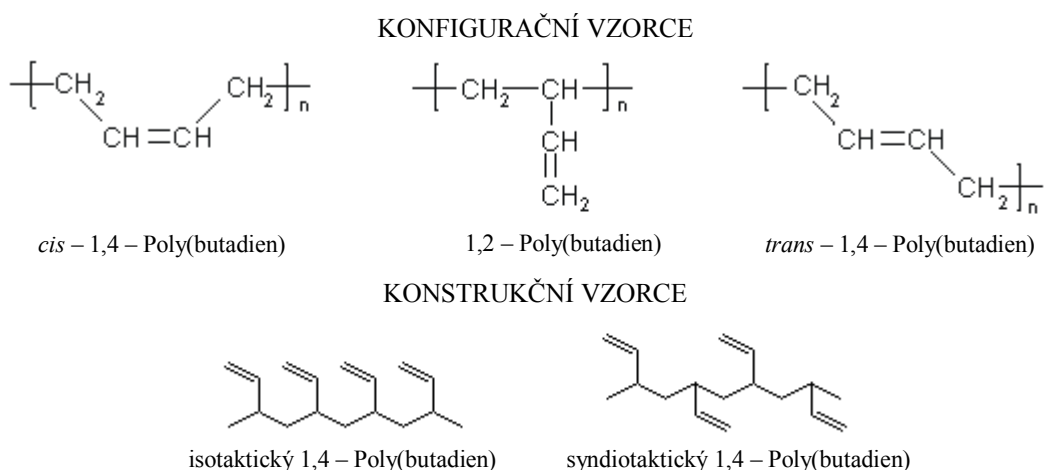
Klasifikace	Intenzita změn
0	beze změn, tj. žádná zřetelná změna
1	velmi malá, tj. právě rozpoznatelná změna
2	malá, tj. zřetelně rozpoznatelná změna
3	mírná, tj. velmi zřetelně rozpoznatelná změna
4	zřetelná, tj. výrazná změna
5	velmi zřetelná změna

## 5 Použité vzorky – Oligobutadiény KRASOL

Ze současných trendů a potřeb v polymerech byl vybrán dostupný materiál, který je využíván na aplikace, které jsou nyní nejvíce používány a mají perspektivu se rozvíjet (viz úvod). Výhodou zkoumaného materiálu navíc je, že má více možných modifikací (bez nebo s UV stabilizátory), které dovolují všestranné zkoumání především v možnosti degradace UV zářením.

Zkoumaným materiálem byly hydroxylované oligobutadiény pod obchodním označením KRASOL LB, KRASOL LBH a KRASOL LBM. Jsou vyrobeny firmou SYNTHOS Kralupy a.s, dříve nesoucí název Kaučuk Kralupy. Jedná se o kapalně polymery butadienu s nízkou relativní molekulovou hmotností (z pohledu složení se jedná o syntetické kaučuky). Ve své struktuře mají charakteristické dvojné vazby, které také určují jejich typické vlastnosti. Při přesnějším popisu se jedná o nepravidelný směsový polymer různých polybutadiénových mikrostruktur, které jsou ukázány na obr. 22.

Výroba je uskutečněna speciální aniontovou polymerační technologií. Polymer je zcela lineární. Za normální teploty je kapalný a to z důvodu vysokého obsahu nenasycených olefinických dvojných vazeb a nízkou poměrnou molekulovou hmotnost [37].



Obr. 22 Možné mikrostruktury Poly(butadienu) [25]

Při teplotě okolí jsou zkoumané polymery jasně, nebo mírně žlutě zbarvená viskozitní kapalina, která svou konzistencí připomíná med. Viskozita se rychle snižuje zároveň

s teplotou. Dají se lehce ředit v rozpouštědlech založených na uhlovodících, éterech a esterech. Další vhodnou vlastností je snadná mísitelnost s oleji. Mohou být doplňovány mnoha příměsemi, jako jsou pigmenty, organická barviva, saze a jiné, které mění jejich vlastnosti. Jsou mísitelné i s vodou a alkoholy, ale reagují s nimi. Samotná reakce s vodou se využívá například při výrobě polyuretanových pěn a reakce s alkoholy jako řetězová síťovadla nebo rozšiřovače [56].

Často se využívá chemická reaktivita nenasyčených dvojných vazeb, které jsou schopny reakce s kyslíkem, peroxidy, halogeny, anhydridy, dikarboxylovými kyselinami i vulkanizačními činidly. Při nich dochází ke vzniku více stabilních produktů s odlišnými vlastnostmi za pomoci hydrogenování nebo halogenování zmiňované dvojně vazby.

Používá se jako zvláštní druh polyolu, který reaguje s diisokyanáty v podobě polybutadien-polyuretanů. Jejich specifické vlastnosti, hlavně hydrofobní povaha uhlíkovodíkového řetězce, propůjčují těmto materiálům některé výjimečné vlastnosti, které se liší od běžných polyuretanů na základě esterů nebo eterů [56].

Kapalné oligobutadiény patří do skupiny středně až málo odolných polymerů. Z tohoto důvodu jsou do nich přidávány saze a jiná plniva, jako například UV stabilizátory a antioxidanty, pro lepší odolnost vůči degradaci.

Číslice za obchodním označením, tj. KRASOL LB(H) 3000, KRASOL LB(H) 5000, nebo LBM 22 a LBM 32 označuje délku molekulového řetězce (poměrnou molekulovou hmotnost, neboli  $n$  v chemickém vzorci [obr. 22, obr. 23, obr. 24, obr. 25]).

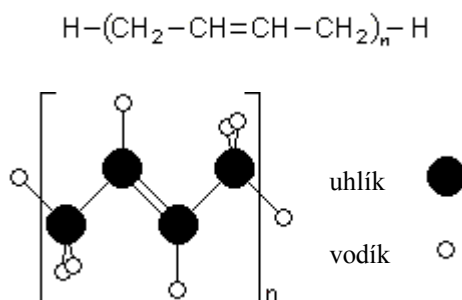
## 5.1 KRASOL LB

KRASOL LB je obchodní označení pro nízkomolekulární polymer butadienu bez funkčních skupin. Jsou vyráběny ve více modifikacích. Příklady s detailnějšími parametry jsou v tab. 10.

Tab. 10 Typické vlastnosti oligobutadiénu KRASOL LB [56]

Vlastnost		Jednotka	KRASOL LB		
			2000	3000	5000
Průměrná molární hmotnost $M_n$		g mol <sup>-1</sup>	2100	3000	5000
Viskozita podle Brookfielda při 25 °C		Pa s	5,5	8,0	15,0
Mikrostruktura:	1,4 - cis	%	asi 18		
	1,4 - trans		asi 17		
	1,2 - (vinyl)		asi 65		
Navlhavost		% hm.	max. 0,04		
Sušina		% hm.	min. 99,5		
Množství antioxidantu		% hm.	žádný nebo 0,15		
Hustota při 20 °C		g cm <sup>-3</sup>	0,9		
Polydisperzní index $M_w/M_n$		-	max 1,35		

Oligobutadiény bez koncových hydroxylových skupin lze popsat konstrukčním vzorcem a chemickou strukturou uvedenou na obr. 23.



Obr. 23 Konstrukční vzorec a chemická struktura oligobutadiénu KRASOL LB

Využití nachází především jako modifikátor (kaučukových) směsí polymeru. Hlavně však jako zpracovatelská přísada do gumárenských směsí některých druhů kaučuků za účelem změkčení nebo pro snížení lepivosti. S tím souvisí i urychlování peroxidické vulkanizace gumárenských směsí. Pro běžné použití se využívají jako tmelové, nebo zalévací materiály. Dále pak jako antikorozní nátěry a jako pojivo pro výrobu umělého pískovce.

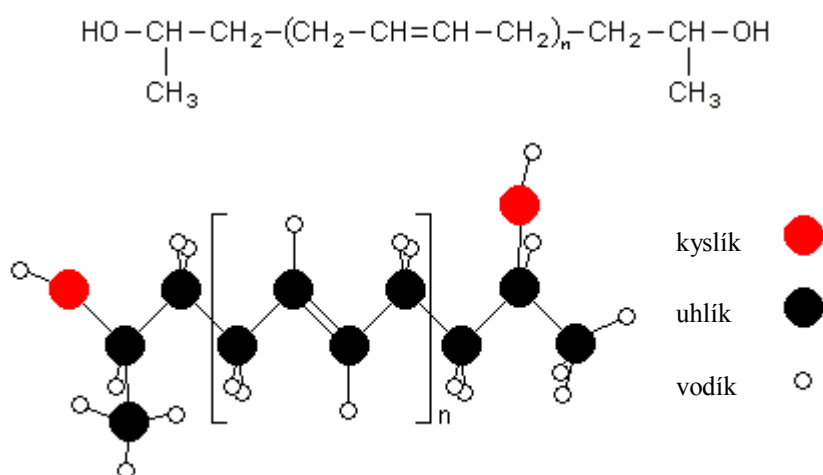
## 5.2 KRASOL LBH

KRASOL LBH je nízkomolekulární polymer butadienu, ve kterém jsou vázány koncové hydroxylové skupiny. Je vyráběn ve více modifikacích, jednotlivé příklady s detailnějšími parametry jsou uvedeny v tab. 11.

Tab. 11 Typické vlastnosti oligobutadiénu KRASOL LBH [37]

Vlastnost		Jednotka	KRASOL LBH			
			2000	3000	5000	10000
Průměrná molární hmotnost, $M_n$		$\text{g mol}^{-1}$	2150	3000	5000	10000
Hydroxylové číslo		$\text{mg KOH g}^{-1}$	41,0 - 62,3	29,2 - 44,9	18,6 - 24,9	8,9 - 12,4
Viskozita podle Brookfielda při 25 °C		Pa s	5 - 20	12 - 30	20 - 50	20 - 50
Obsah skupin OH		$\text{mmol g}^{-1}$	0,73 - 1,11	0,52 - 0,80	0,33 - 0,44	0,16 - 0,22
Mikrostruktura:	1,4 - cis	%	asi 18			
	1,4 - trans		asi 17			
	1,2 - (vinyl)		asi 65			
Navlhavost		% hm.	max. 0,04			
Sušina		% hm.	min. 99,5			
Množství antioxidantu		% hm.	min 0,12			
Hustota při 20 °C		$\text{g cm}^{-3}$	cca 0,9			
Polydisperzní index, $M_w/M_n$		-	typicky kolem 1,1			
Množství bifunkčních polymerů		% hm.	min. 92			

Oligobutadiény s koncovými hydroxylovými skupinami lze popsat konstrukčním vzorcem a chemickou strukturou znázorněnou na obr. 24.



Obr. 24 Konstrukční vzorec a chemická struktura oligobutadiénu KRASOL LBH

Z hlediska použití je u oligobutadiénů KRASOL LBH nejdůležitější reakce koncových hydroxylových skupin s izokyanáty za účelem výroby polyuretanů (polyuretanové elastomery pro sportovní účely). Ty se vyznačují výbornou odolností vůči hydrolyze, výbornou elasticitou, vynikajícími elektrickými izolačními vlastnost [37]. Při výrobě polyuretanů mohou být použity buď jako polyol, nebo po reakci s diizokyanátem, jako stabilní izokyanátový prepolymer. Dále se používají při reakcích koncových hydroxylových skupin typických pro sekundární alkoholy. Reagují s halogenidy a anhydridy kyselin, mohou být esterifikovány nebo upraveny na alkoholáty kovů. Reakcí koncových hydroxylových skupin s epoxidy nebo alkylhalogenidy lze vyrobit étery.

V průmyslovém využití se uplatňuje jako modifikátor různých plastů a polymerních směsí (ztužování, zvýšení pružnosti), anebo také látky, které zlepšují hydrolytickou stabilitu polyuretanů. Dalším použitím mohou být nátěry a ochranné vrstvy tvořící součást receptury, nebo těsnicí materiály, tmely, dokonce i jako lepidla, pojiva pro kompozitní materiály a nátěrové hmoty. Zajímavé je i použití ve formě pojiv pro výbušniny nebo rakety na tuhé pohonné hmoty.

### 5.3 KRASOL LBM

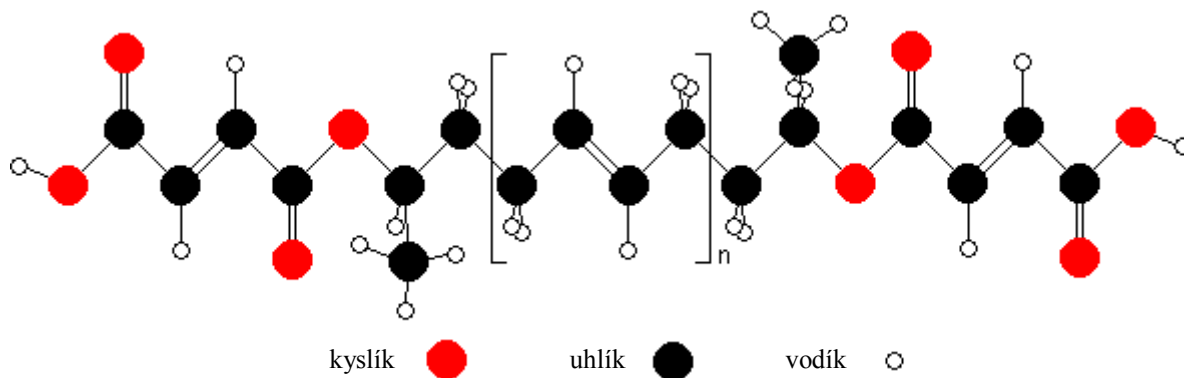
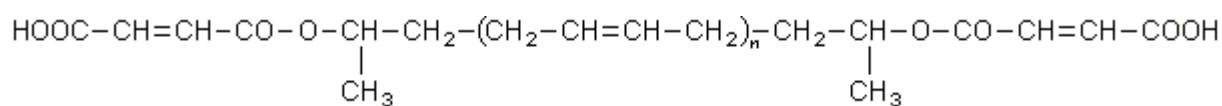
KRASOL LBM je obchodní označení pro nízkomolekulární polymer butadienu s maleinovou kyselinou furmanovou a semi-esterovou skupinou. Je vyroben reakcí z KRASOLu LBH a zmíněného anhydridu kyseliny maleinové, která je umístěná spolu s kyselinou furmanovou na konci řetězce.

Tento prepolymer je vyráběn ve více modifikacích, příklady s detailnějšími parametry jsou v tab. 12. LBM 22 je vyráběn z LBH 2000 a analogicky LBM 32 z LBH 3000.

Tab. 12 Typické vlastnosti oligobutadiénu KRASOL LBM [56]

Vlastnost	Jednotka	KRASOL LBM	
		22	32
Obsah COOH skupin	mmol g <sup>-1</sup>	0,7 - 1,0	0,5 - 0,8
Viskozita podle Brookfielda při 25 °C	Pa s	40 - 70	50 - 90
Obsah volných malein anhydridů	% hm.	< 0,3	< 0,3





Obr. 25 Konstrukční vzorec a chemická struktura oligobutadiénu KRASOL LBM

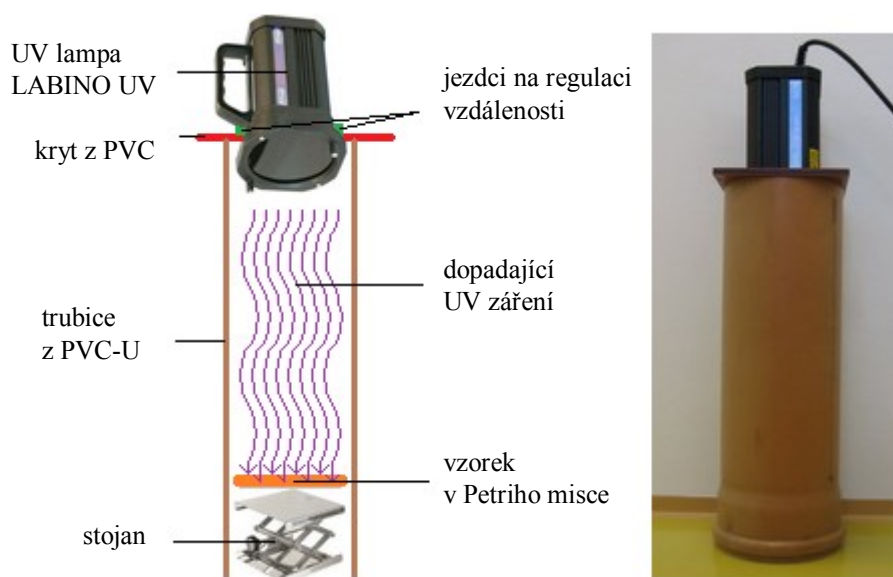
Nejvýznamnější aplikace kapalných oligobutadiénů KRASOL LBM jsou založeny na nízké viskozitě, hydrofobnosti a elastických vlastnostech. Patří sem modifikace epoxidových pryskyřic, teplotně odolné plasty, povrchové úpravy, plniva pro kompozity anebo antikorozi nátěry.

## 6 Měřicí přístroje a pomůcky

Během diplomové práce byla dokončena postupná modernizace celého pracoviště. V návaznosti na bakalářskou práci došlo k zakomponování chladicího zařízení do měřicího pracoviště. V tomto okamžiku se pracoviště rozdělilo na dvě půlky. Na starší, které je popsáno v kapitole 6.2.1. Realizovalo se na něm zkušební měření, a také měření v jednotlivých semestrálních projektech. Dále pak novější pracoviště (kapitola 6.2.2), kterým bylo realizováno měření diplomové práce.

### 6.1 Stárnutí vzorku

Za účelem stárnutí vzorku byla zhotovena komora. Její blokové i fotografické znázornění je na obr. 26. Základem je trubice z měkčeného polyvinylchloridu (PVC-U). Na ní je nasazen kryt z polyvinylchloridu, ve kterém je otvor pro UV lampu. Ta je přichycena po stranách na dvou jezdcích, pomocí kterých se může regulovat vzdálenost lampy od měřeného vzorku umístěného na stojanu při dnu komory. Pro různé druhy vzdáleností jsou k dispozici dvě trubice (40 cm a 60 cm) s ohledem na energii paprsku UV lampy.



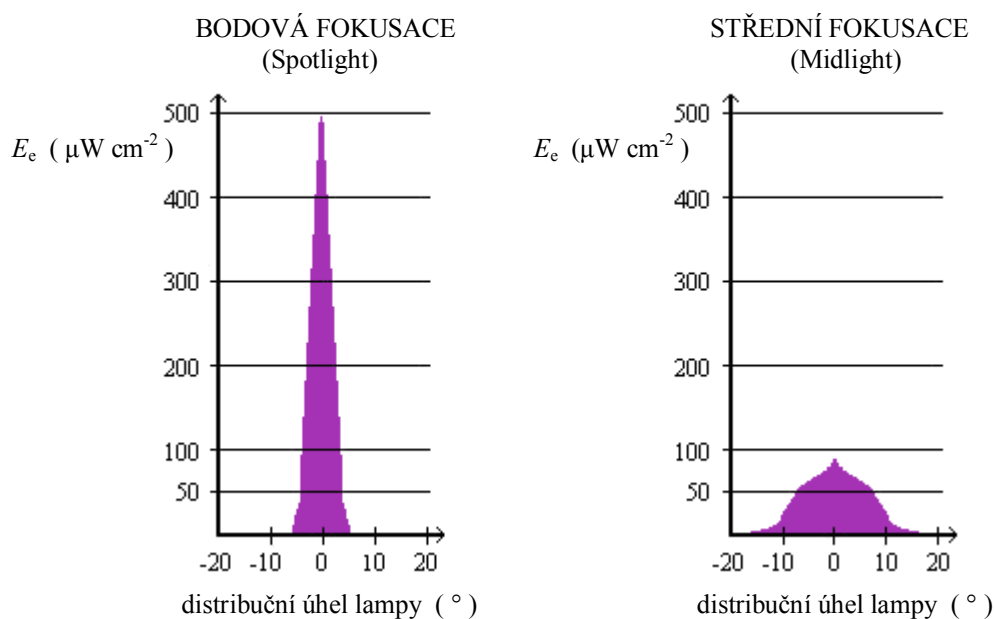
Obr. 26 Bloková a fotografická vizualizace pracoviště stárnutí

## UV lampa LABINO PH135 UV

Labino ultrafialové světlo je založené na dvou klíčových komponentech (výboji v plynu Bulb a vnitřní elektronikou). Lampa, přesněji řečeno její výbojka, má životnost 2000 hodin a vrchol ultrafialového záření v oblasti vlnových délek 365 nm [33].

Součástí UV lampy jsou výměnné reflektory, které umožňují změnu fokusace světelného paprsku. V konkrétním případě se jedná o bodovou (Spotlight), střední (Midlight) a plošnou (Floodlight) fokusaci.

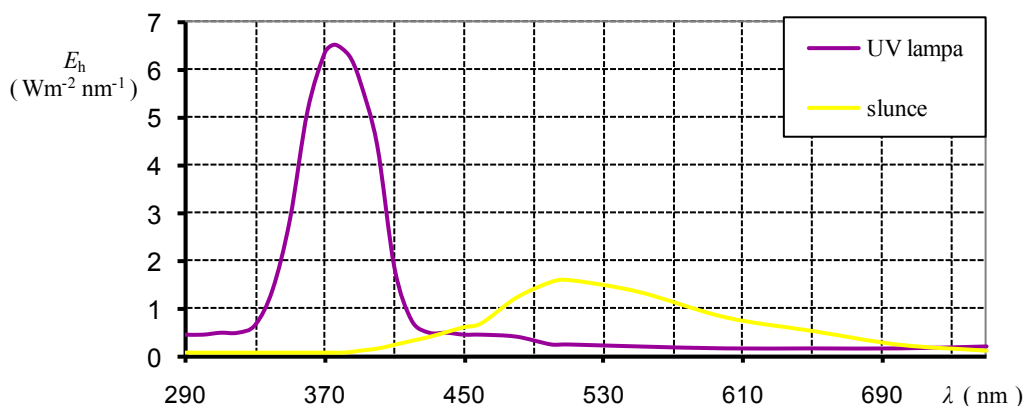
Mezi výhody lze zařadit využití za denního světla. Paprsek není ovlivňován magnetickým polem a je připraven k použití do 15 vteřin. Celá lampa má pak nízkou spotřebu energie a také nízkou výrobu tepla. Hojně se využívá v kriminalistice, laboratořích, zdravotních zařízeních a u nedestruktivních zkoušek. Samotné využití závisí na zvoleném reflektoru.



Obr. 27 Tvary světelných paprsků UV lampy LABINO UV [33]

Pro experiment byl použit reflektor se střední fokusací a pro doplňující experiment s bodovou. Rozptyl paprsku střední fokusace je přibližně 20 ° a dopadající energie záření ve vzdálenosti 38 cm je větší než 8 000  $\mu\text{W cm}^{-2}$ . U bodové se rozptyl pohybuje kolem 3,5 ° a ve vzdálenosti 38 cm má dopadající energii záření větší než 45 000  $\mu\text{W cm}^{-2}$  [33].

Na obr. 28 je porovnání spektra UV lampy Labino a slunečního záření dopadajícího na zemský povrch přes atmosféru. Z uvedené závislosti je patrné, že obě záření se vyznačují jinými, pro ně nejsilnějšími, oblastmi záření. UV lampa má v manuálu uvedenu vlnovou délku 365 nm. Ze závislosti je ovšem patrné, že maximální intenzita ozařování je na vlnové délce přibližně o 10 nm výše, tedy na 375 nm.



Obr. 28 Spektra záření UV lampy a slunce

Ze závislosti lze vyčíst, že v rozsahu vlnových délek UV záření (290 nm až 400 nm) je intenzita dopadajícího světla z UV lampy po celou tuto část spektra minimálně  $5\times$  větší než intenzita slunce. Budeme-li se soustředit na oblast, ve které má svítit UV lampa (365 nm), tak je intenzita přibližně  $20\times$  větší a při nejintenzivnějším působení lampy (375 nm) až  $80\times$ . Z uvedených faktů lze říci, že námi simulovaná degradace, která je prováděna na vzorku, je skutečně urychlená, jelikož intenzita dopadajícího záření je mnohem vyšší, než je tomu ve skutečnosti u slunečního svitu.

## 6.2 Měření vzorku

### 6.2.1 První verze pracoviště

V části diplomové práce bylo realizováno i jiné měřicí pracoviště, které bylo modernizováno (obměněno) na stávající. Za pomoci jej došlo k prvním zkušebním měřením a také k měření jednotlivých semestrálních projektů. Až poté se od něj upustilo a začalo se měřit na stávajícím pracovišti, které je popsáno v následující kapitole 6.2.2.

V první fázi se zabudoval regulátor se zdrojem do jednoho celku a zároveň se nahradila změť elektrického vedení jedním vícežilovým vodičem. Spojení do jednoho celku

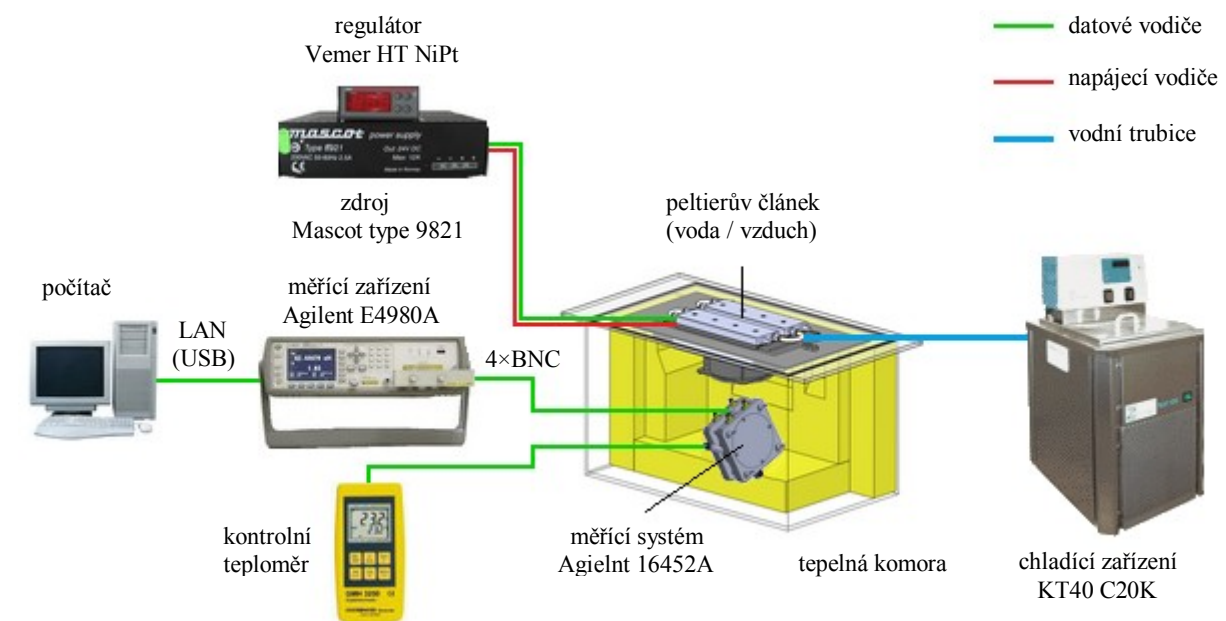
bylo provedeno za účelem jednodušší manipulace a pro mobilitu. Důvody, které vedly ke změnám, byly následující. V první řadě by měla být eklektická instalace spolehlivější, za další již nebude vidět nepřehledné spojení mnoha vodičů mezi regulátorem, zdrojem a tepelnou komorou. V neposlední řadě pak byla zabudována a odzkoušena nová chladicí jednotka KT40 C20K a čerpadlo AT-203.

Zásadou modernizace pracoviště se dosáhlo následujících výsledků. Za pomoci vychlazené kapaliny na 5 °C a rychlému chlazení pomocí chladicí jednotky KT40, se mohlo z průtokových kanálů v Peltierových článcích odebrat spirálovité zařízení, které sloužilo k pomalejšímu průtoku kapaliny a tím k efektivnějšímu přenosu teploty (chladu) do komory. Tato volba se ukázala jako vhodný tah oproti předchozí modifikaci. Předchozí kapalina se neúčinně chladila a tak se průtok zpomaloval na co nejefektivnější přenos teploty. Nové chlazení je velice efektivní a navíc s rychlým čerpadlem se jeví jako ideální řešení.

Z časového hlediska se rychlost změny teploty uvnitř tepelné komory zrychlila třikrát až čtyřikrát. Malý problém nastal s ustálením teploty, kdy skutečná teplota oscilovala o dva až tři stupně na každou stranu kolem nastavené teploty. Tento problém se však vyřešil vhodnějším nastavením regulátoru a jeho parametrů. Dá se tedy říci, že měření se urychlilo při novém způsobu chlazení minimálně dvakrát. Tudíž místo předchozího měření 10 teplotních hodnot 150 minut, klesla tato doba po modernizaci k 80-ti minutám.

Z teplotního hlediska jsme pomocí chladnější kapaliny dosáhli výrazně nižších teplot uvnitř tepelné komory. Dříve dosažený rozsah jsme zvětšili v záporných teplotách z - 10 °C na - 25 °C. Maximální záporná naměřená hodnota byla lehce pod - 28 °C a byla udržována půl hodiny, aby se ověřilo, že se bude moci spolehlivě dosahovat - 25 °C pro každé měření. Uvedená změna teploty by odpovídala možnostem Peltierova článku. Jeho rozsah je dán změnou teploty v rozmezí 30 °C až 40 °C. V předchozí modifikaci pracoviště měla chladicí kapalina něco pod 20 °C a možná teplota pro měření byla - 10 °C. V nové modifikaci byla teplota kapaliny 5 °C a je možné s ní dosáhnout, jak již bylo řečeno, - 28 °C. V obou případech se tedy rozdíly teploty pohybují přes 30 °C.

Na obr. 29 je vidět schéma měřicího pracoviště, včetně popisu jednotlivých druhů spojení. V chladicím zařízení se ochladila voda. Pro její přenos do Peltierových článků se



Obr. 29 Vizualizace předchozího měřicího pracoviště, včetně popisu jednotlivých propojení

## Agregát s Peltierovými články – Kapalný vzduchový systém LA 160

Systém "LA" je používán na průtokové chlazení nebo ohřev kapaliny (nebo plynů). Ztrátové teplo je odváděno ventilátorem. Tento systém lze využít také opačným způsobem a to k chlazení vzduchem, kde ztrátové teplo je odváděno kapalinou (vzduch - kapalina, neboli systém AL). Účinnost chladiče je zvýšena spirálovitým zahnutím, s jehož přičiněním proudící kapalina lépe absorbuje dodanou energii.

Článek se nejčastěji využívá k chlazení tkání nebo jiných tělních materiálů, chlazení nebo oteplení v elektroforézní kapiláře, chlazení výkonových laserů a další citlivé elektroniky. Právě k možnému použití ve zdravotnictví a v jiných prostředích, kde se dbá na čistotu,

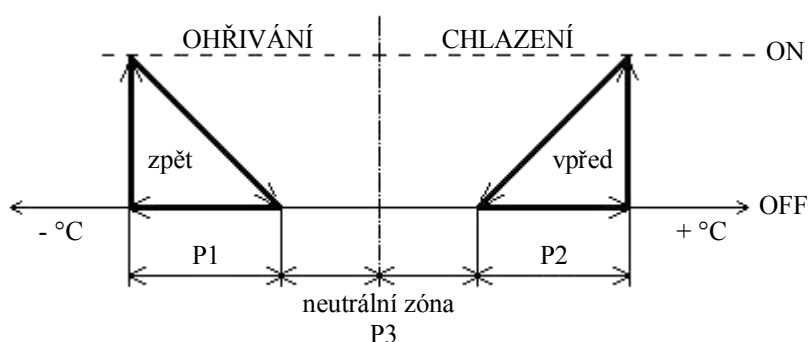
je vyroben z eloxovaného hliníku, který je lehce omyvatelný a navíc vypadá dobře esteticky pro možnost integrace s již existujícím vybavením [34].

### Čerpadlo AT – 203

Jelikož bylo rozhodnuto odebrat vnitřní strukturu Peltierových článků, která pomáhají efektivnějšímu průtoku kapaliny, bylo zakoupeno novější – výkonnější čerpadlo AT-203. Díky němu cirkuluje více litrů chladné kapaliny za stejný čas do Peltierova článku. Pomocí chladné kapaliny je následně, za pomoci Peltierova jevu, ochlazován vzduch uvnitř komory (odebírání se přebytečné teplo), kde probíhá dílčí měření. Oproti předchozímu čerpadlu je téměř dvakrát výkonnější, zvládne přečerpat 2000 litrů kapaliny za hodinu. Navíc je možné dle potřeby tento průtok snížit jednoduchou manipulací. V konečné fázi posloužilo jako jediná možná náhrada čerpadla z chladicí komory.

### Regulátor teploty – VEMER HT NiPt

Regulátor se nejčastěji využívá při ovládání větrání v nízkých teplotách. Obsahuje v sobě funkci teploměru i regulátoru. Regulovat dokáže teplotu v rozsahu - 50 °C až 90 °C. Jednotlivá četnost a rychlost regulátoru se dá přizpůsobit. Má v sobě ukryty již přednastavené programy. Každý z nich je vhodný pro jiné aplikace. Regulovat se dá více parametrů, pro nás je nejdůležitější teplota a časy spínání.



Obr. 30 Nastavený program regulátoru [65]

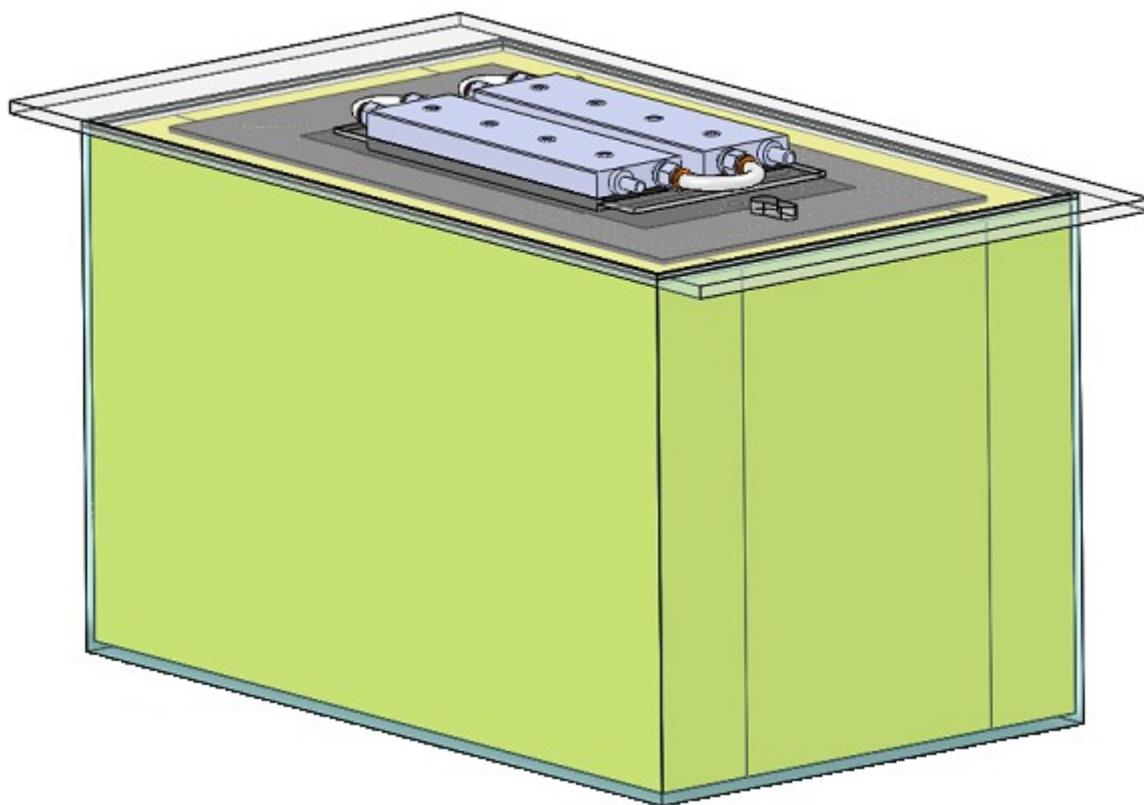
Na obr. 30 je schematicky znázorněn chod programovatelného regulátoru. Když se uživatelsky nastavená teplota udržuje v neutrální zóně P3, pak program nespustí žádný z níže popsaných procesů. Jakmile se dostane teplota do zón P1, respektive P2, pak začne program

pracovat následovně: u P1 se impulsně sepne ohřívání a zkontroluje hodnotu, zda už je opět v neutrální zóně a tím se blíží k uživatelsky zvolené teplotě. Pokud tomu tak není, tak je teplota opět v zóně P1 a zase se sepne impuls ohřívání, a tak se to opakuje do té doby než je teplota v neutrální zóně. Stejně to funguje i v zóně P2, až na to, že se sepne chlazení. Tento nastavený program má největší výhodu v úspoře energie, v rychlejším ustálení teploty i její přesnější hodnoty, než ostatní programy v regulátoru [65].

### **Tepelná komora**

Celé dřívější měření (semestrální projekty) se odehrávalo v rozsahu teplot od  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aby bylo dosaženo prostředí o teplotě až  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , byla vyrobena tepelná komora, která je znázorněna na obr. 31 (detailní popis jednotlivých částí je uveden v příloze 1). Základním prvkem komory je skleněná obdélníková nádoba, kde tloušťka stěny dna je 4 mm s celkovými rozměry 500 mm  $\times$  300 mm  $\times$  300 mm. Každá stěna komory, kromě víka, je izolována materiálem z polyuretanové pěny. Pěna přiléhající ke skleněným částem je navíc potažena hliníkovou fólií. Základní tloušťka izolace je 60 mm. Na boční stěny pak byla přidána další izolace, tentokrát z materiálu Glascofoam. Ten má šířku 50 mm. Mezery mezi jednotlivými částmi izolace jsou vyplněny polyuretanovou pěnou. Vrchní kryt chladicí komory je z takzvaného polymethylmetakrylátu, který má tloušťku 3 mm. Z vnitřní strany je vrchní kryt potažen pěnovou polyetylenovou fólií o tloušťce 3 mm. Do víka jsou zabudovány dva Peltierovy články a mezi nimi v popředí se nachází otvor pro přívodní vodiče k elektrodovému systému a dalším pomocným vodičům, například pro čidlo od teploměru sloužící ke kontrolnímu zjišťování teploty uvnitř chladicí komory.



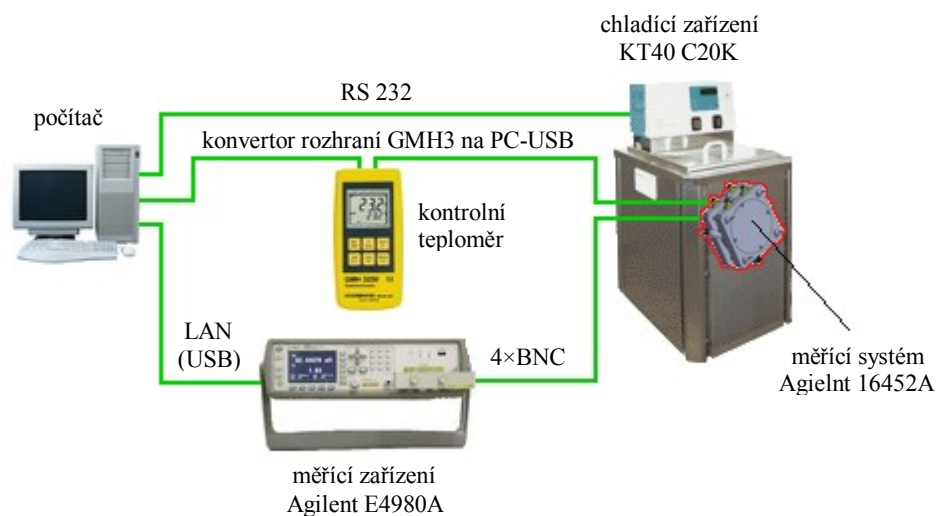


Obr. 31 Vizualizace tepelné komory

Zbytek částí z pracoviště je popsáno až v následující kapitole, kvůli dodržení stávajícího pracoviště jako celku.

### ***6.2.2 Současné pracoviště***

Z důvodu dosažení vyšších záporných teplot a možnosti zvětšení jejího rozsahu pro experiment, se přešlo na konečnou verzi pracoviště (viz obr. 32). Základem je chladicí komora, do které byla pořízena nemrznoucí kapalina do  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . V ní se chladí měřicí systém na požadovanou teplotu. Tím došlo k náhradě a vyřazení tepelné komory, externího čerpadla, externího zdroje a regulátoru z pracoviště. Vyhodnocující systém, teploměr a PC se používají nadále, ovšem došlo k propojení jednak chladicí komory, tak i teploměru s PC a tak se dá celé pracoviště ovládat pouze za pomoci počítače.



Obr. 32 Vizualizace současného měřicího pracoviště s popisem vzájemného propojení jednotlivých zařízení

### Chladicí zařízení KT40 C20K

Chladicí zařízení bylo vyrobeno firmou Medingen. Skládá se z chladicího zařízení KT40 a ovládacího panelu s termostatem C20K. V tab. 13 jsou uvedeny kapaliny, které se dají použít i s jejich teplotním rozsahem využití.

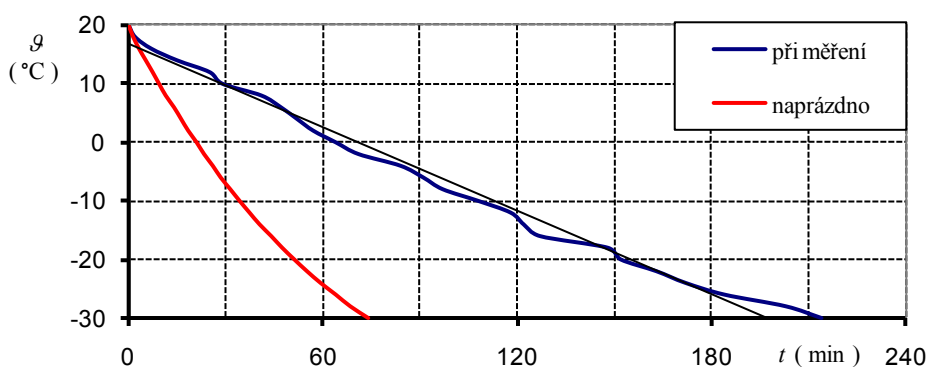
Tab. 13 Seznam a teplotní rozsah použití kapalin pro kryostat KT40 [39]

Teplotní rozsah použití	Kapalina
5 °C – 95 °C	destilovaná nebo demineralizovaná voda
- 60 °C až 5 °C	etanol; teplota hoření 13 °C
- 30 °C až 40 °C	polypropylenový glycol mixovaný s vodou v poměru 1:1
30 °C až 150 °C	teplotě odolný olej; teplota hoření větší než 180 °C
50 °C až 300 °C	silikonový olej; teplota hoření větší než 300 °C

Chladicí zařízení umožňuje oteplovat nebo ochlazovat kapalinu na potřebnou teplotu, tu udržovat na konstantní stanovené hodnotě po celou dobu měření. V měřicím pracovišti nahradila neefektivní vodní lázeň. Oproti ní dokáže udržet konstantní teplotu kapaliny a za pomoci vhodné kapaliny dosáhne výrazně nižších teplot. Jelikož se chladicí zařízení nedalo využít zcela naplno v předchozí modifikaci pracoviště (průtok kapaliny Peltierovým článkem je omezen průměrem vstupních otvorů článku a hrozilo možné přetížení zabudovaného čerpadla), tak se přešlo na přímé chlazení v lázni chladicího zařízení podmíněné pořízením kapaliny, která umožní experiment i v záporných teplotách.

Chlazení měřicího systému bylo realizováno kapalinou od firmy Agrimex. Jedná se o nemrznoucí parfémovanou kapalinu až do  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  na lihové bázi. Je mísitelná s kapalinami taktéž na lihové bázi. Obsahuje v sobě nanočástice, které slouží jako funkční prvky (odstraňování nečistot, regenerace pryže). Pro potřebu dosažení vyššího teplotního bodu tuhnutí ji lze ředit s vodou.

Pro účely měření se chladí kapalina na teplotu  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na obr. 33 je znázorněna časová závislost chlazení kapaliny při měření experimentu a bez zatížení. Lze z ní vyčíst, že měřicímu systému trvá přibližně  $3\times$  déle zchlazení, než samotné kapaliny, která jej chladí. Moc patná již není závislost doby chlazení na teplotě, která se s nižší teplotou nepatrně zvětšuje. Při srovnání samotného průběhu měření s předchozí modifikací se čas chlazení zdelšíl, ovšem zvětšil se teplotní rozsah na  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Obr. 33 Závislost doby chlazení na teplotě

Pro širší možnost využití samotného chladicího zařízení ve více modifikacích byl výstup z čerpadla kapaliny upraven. Došlo k instalaci systému trubic spolu s kohouty a vzniku dvou okruhů na cirkulaci kapaliny. První (vnitřní okruh) slouží pro měření v teplotní lázni uvnitř chladicího zařízení. Druhý okruh je na cirkulaci kapaliny do externího zařízení, například do temperační nádoby při měření viskozity.

### Vyhodnocující systém - Agilent E4980A

E4980A přesný LCR metr poskytuje nejlepší kombinaci přesnosti, rychlosti, a přizpůsobivost pro široký okruh měřících komponentů. Měřicí rozsah se pohybuje od 20 Hz

až po 2 MHz, což je ideální pro použití v hlavních výzkumných, vývojových a výrobních testech součástí a materiálů.

Velikost testovacích signálů v rozsahu proudů je  $0 \mu A_{\text{rms}}$  až  $20 \text{ mA}_{\text{rms}}$  a v rozsahu napětí  $0 \text{ mV}_{\text{rms}}$  až  $2 \text{ V}_{\text{rms}}$ . Díky funkci nastavení 4 druhů délek vodičů (0 m, 1 m, 2 m, 4 m) může přístroj přesněji počítat s chybami. LCR metr se propojuje s PC pomocí USB nebo LAN sítě [2].

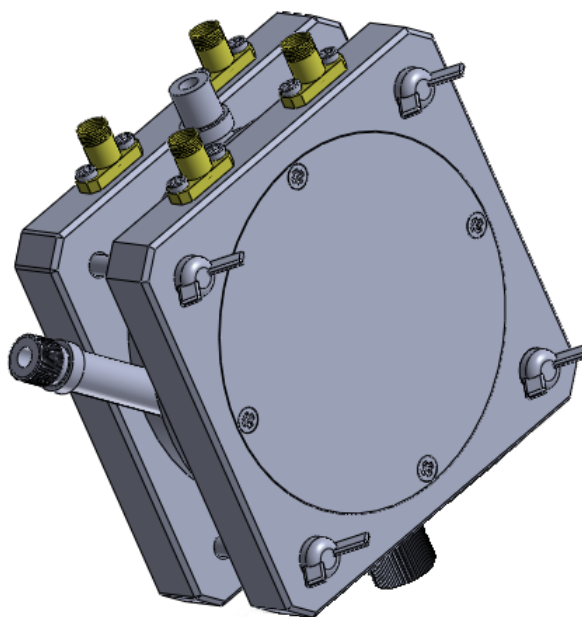
Obsahuje řadu měřících módů, i pro nás asi nejdůležitější = mód Cp-D (Paralelní kapacita – ztrátový činitel), za pomoci kterého měříme zkoumané vlastnosti vzorku.

### **Měřicí systém – Agilent 16452A**

Základ systému se skládá ze dvou elektrod. Mezi ně je vložen zkoumaný vzorek. Ten se chová jako kondenzátor a právě jeho elektrické vlastnosti se dále zkoumají.

Celý měřicí systém, který odolává většině chemickým agresivním kapalným materiálům, je tvořen speciálním složením z nerezové oceli. Ze stejného materiálu jsou i vnitřní distanční vložky, za pomoci kterých se nastavuje tloušťka kapalného vzorku. Taktéž stejný materiál mají všechny tři otvory, nebo i samotné elektrody. Ty jsou od sebe izolovány keramickým materiálem. Měřicí systém je znázorněn na obr. 34. Popis jeho jednotlivých částí je uveden v příloze 2.

Agilent 16452A pracuje ve frekvenčním pásmu od 20 Hz až 30 MHz a pracovní teplota by měla být mezi  $-20^\circ\text{C}$  až  $125^\circ\text{C}$ . Jeho rozměry jsou  $85 \text{ mm} \times 85 \text{ mm} \times 37 \text{ mm}$  a měřicí elektroda má průměr 38 mm a to vše při váze 1,4 kg [1]. Spojení s měřicími přístroji je dosaženo pomocí vodičů připojených SMA konektory.



Obr. 34 Měřicí systém Agilent 16452A

### **Uživatelské rozhraní měřicího programu Agilent Vee Pro**

Získávání naměřených hodnot je realizováno i za přispění programu Vee Pro od společnosti Agilent. Je to grafický programovací software, který se svou podstatou návrhu přibližuje k vývojovému diagramu.

Návrh uživatelského prostředí vhodného pro naše měření je vidět na obr. 35. Detailní popis všech možných nastavení je vidět přímo na obrázku. Barevně jsou vyznačený důležité funkce, které se používají neustále a je potřeba dávat pozor, co je v nich zrovna aktuálně nastaveno u každého měření. Modré buňky se nastaví na začátku celého měřicího cyklu (experiment) na hodnoty, které se již dále nemění a to z důvodu stejných podmínek a nastavení měření v celém experimentu. Nažloutlé buňky jsou zde pro přehlednost výstupního souboru (MS Office Excel), kdy se již do něj zaznamenávají nejen výstupní hodnoty, ale i dílčí stavy měření (teplota, čas stárnutí, vzorek) pro co možná největší přehlednost a orientaci ve velké spleti naměřených dat.

The screenshot shows the 'Main' window of the Vee Pro software. It features a red 'Start' button in the top left. The interface is organized into several sections for parameter configuration and result display.

**Parameters and Settings:**

- DC napeti [V] (-40 - +40 V):** A label indicating the DC voltage range.
- AC napeti [V] (0.005 - +20 V):** A label indicating the AC voltage range.
- Delka kabelu [m]:** A dropdown menu set to '1'.
- Frekvence [Hz]:** A section with three input fields: 'From' (10), 'Thru' (2M), and '/Dec' (10).
- Merene veliciny:** A dropdown menu set to 'CPD'.
- Delka mereni:** A dropdown menu set to 'LONG'.
- Cyklus c.:** A numeric input field set to '54'.
- Korekce OPEN:** A dropdown menu set to 'OFF'.
- Korekce SHORT:** A dropdown menu set to 'ON'.
- Vyber vzorku:** A dropdown menu set to 'LBH 3000'.
- Mereno pri teplote:** A dropdown menu set to '-30°C'.
- DC napeti [V] (BIAS):** A numeric input field set to '0'.
- AC napeti [V] (LEVEL):** A numeric input field set to '1'.
- Pocet opakovani:** A numeric input field set to '5'.
- Doba strarnuti:** A dropdown menu set to '140 h'.

**Measured Values (Namerene hodnoty):**

- 1. velicina:** 32.18p
- 2. velicina:** -0.6949m

Obr. 35 Uživatelsky nakonfigurované prostředí programu Vee Pro

Za pomoci programu došlo i k automatizaci měření. Chladicí zařízení bylo propojeno s počítačem za pomoci sériového portu RS 232. Teplota se pak již nestavovala na samotném chladicím zařízení, ale právě v programu Vee Pro. Spolu s automatickým ovládáním externího teploměru a vhodným programovacím nástrojem se dosáhlo plné automatizace měření. Stačilo vložit vzorek do měřicího systému a ten následně do lázně chladicího zařízení, zapnout běh programu a ten už se o samotné měření a ukládání naměřených hodnot postaral. Toto využití skýtá výhody v ovládání pracoviště přes vzdálenou plochu (tedy z domova) a ušetření spousty času (jedno proměření trvá několik hodin).

Oproti předchozí modifikaci pracoviště s externím čerpadlem a Peltierovými články se volba nového chlazení nemrznoucí kapalinou ukázala jako vhodný tah. Z časového hlediska se rychlost měření nijak nesnížila, naopak spíše zvětšila. Po automatizaci měření a možnost

jej provádět přes vzdálenou plochu nás již čas tolik nezajímal. Čištění a příprava měřicího systému bude vždy stejná.

Z teplotního hlediska jsme pomocí chladnější kapaliny zvětšili dříve dosažený teplotní rozsah v záporných teplotách z  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bakalářský projekt) na  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Maximální záporná naměřená hodnota byla lehce pod  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  a byla udržována půl hodiny, aby se ověřilo, že se bude moci spolehlivě dosahovat  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  při každém měření. Minimální teplota  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  nebyla zvolena náhodně, jelikož po vložení měřicího systému do teplotní lázně docházelo k ztrátám teploty přes vrchní otvor, i když byl zakryt zhotoveným krytem, s otvory na měřicí vodiče, z extrudovaného polystyrenu (XPS).

## 7 Experiment

### 7.1 Pracovní postupy

#### Postup stárnutí

Zkoumané vzorky byly plněny do Petriho misek, které sloužily jako nádoby. Vždy se použily rozměrově naprosto totožné misky, pro co možná největší zachování objektivitu a přesnosti experimentu. Byly jednotně naplněny 100 ml vzorku. Pro cyklus stárnutí se vždy vybraly dva vzorky, které se střídavě vytavily expozici UV záření a proměřovaly. V jeden okamžik se první vzorek ozařoval UV zářením, druhý proměřoval a teprve po jeho proměření a ověření si, že se nevyskytla žádná hrubá chyba v naměřených datech, se pokračovalo v jeho expozici UV zářením. Odebírání vzorku bylo realizováno, z důvodu malého plnicího otvoru v měřicím systému, injekčními stříkačkami o objemu 12 ml. Pro každé plnění byly použity nové, aby se zabránilo byť jen sebemenšímu smíchání dvou různých vzorků (z pohledu složení nebo i počtu hodin expozice UV záření). Vzorek se vždy odebíral ze středu misky tak, aby u něj došlo k možná co největšímu nabrání z nejvíce ozařované oblasti dle spektra expozice lampy.

#### Postup měření

Prvním krokem byla příprava elektrodového systému. Před měřením bylo potřeba pro co největší přesnost tento systém pořádně očistit od předchozího měření. Systém se rozdělal a část po část byla s co největší pečlivostí očištěna. Následně byly jednotlivé části propláchnuty vodou a po usušení byl elektrodový systém sestaven opět do pracovního stavu. S pomocí měřicího systému proběhla před každým měřením kalibrace. Pro všechna měření byl zvolen distanční kroužek 1,3 mm, který vymezuje tloušťku vzorku 0,3 mm. Následovala ještě optická kontrola, zda jsou těsnění na správném místě a systém je správně uzavřen. Úplně první měření bylo „naprázdno“, kde byla naměřena geometrická kapacita pro každou frekvenci. Důvodem byla různá tloušťka vzorku, jelikož nikdy nemohl být elektrodový systém, lépe řečeno jeho dvě hlavní části, k sobě přitáhnuty stejně.

Dalším krokem bylo plnění systému vzorkem. Vzorek se nasál do injekční stříkačky tak, aby se nasálo co nejméně vzduchu. Nechal se dostatečnou dobu odstát pro shluknutí



vzduchových bublin do jednoho místa a jejich následného vytlačení ven z injekční stříkačky. Na vrchním výstupu systému byl upevněn kousek gumového těsnění, který sloužil k možnému přepnutí systému a k odstranění z něj co největšího množství vzduchových bublin. Plnění probíhalo velmi pomalu a dbalo se na to, aby po jeho dobu nebylo manipulováno jak s injekční stříkačkou, tak ani se systémem. Tím se tak zabránilo dalšímu přísunu vzduchových bublin do systému.

Po naplnění bylo do vrchního plnicího otvoru systému zasunuto termočláňkové čidlo, ukazující při měření aktuální teplotu uvnitř měřeného vzorku, podle které se řídilo celé měření. Čidlo muselo být umístěno co nejbližší ke vzorku, aby ukazovalo skutečnou hodnotu uvnitř systému, ovšem nesmělo být umístěno přímo ve vzorku, aby nezkreslovalo výsledky měření. Dále se připevnily čtyři SMA-BNC adaptéry, které byly na druhé straně připevněny k měřicímu přístroji Agilent E4980A.

Naplněný a připojený systém se poté vložil do vodní lázně chladicího zařízení. Dále se do vodní lázně vložilo druhé termočláňkové čidlo na sledování teploty. Komora se uzavřela horním krytem.

Zkoumání vlastností vzorku bylo prováděno následovně. V chladicí komoře přes okruh cirkulovala kapalina, která byla chlazená na teplotu, při které se provádělo měření. Na displeji nebo přes program VeePro se nastavila požadovaná teplota a čekalo se, než se na ni dostane a ustálí teplota vzorku. Na Agilentu E4980A, po dosažení stanovené teploty na frekvenčním spektru 20 Hz až 2 MHz, se odečítaly naměřené hodnoty na vzorku, které se zaznamenávaly do PC. Tento postup měření se opakoval pro všechny stanovené teploty: od 20 °C do - 30 °C po skoku 2 °C. Původní rozsah teplot byl od 50 °C do - 30 °C. Od něj se ovšem upustilo, jelikož frekvenční průběhy složek komplexní permitivity, při teplotách nad 20 °C, nevykazovaly přítomnost relaxačního maxima.

Naměřené hodnoty se dále zpracovaly. Ze zjištěných hodnot bylo dopočítáno následující: reálná složka  $\varepsilon'$  komplexní permitivity a imaginární složka  $\varepsilon''$  komplexní permitivity, podle kterých byly stanoveny příslušné grafické závislosti. Byla porovnána změna vlastností samotných vzorků v závislosti na době UV expozice a hodnotě teploty. To znamená, jak se změní vlastnosti (elektrické a chemické) vzorku KRASOL LB (LBH, LBM)

během stárnutí pod UV lampou a také, jak se mění při působení různé teploty. Dále pak byly jednotlivé vzorky porovnány mezi sebou z pohledu složení, aby se zjistilo, jakými vlastnostmi se od sebe liší. Jaký vliv má délka molekulového řetězce za názvem vzorku 3000 a 5000 (KRASOL LB) a také jak se liší látky se stejným molekulovým řetězcem 3000 (KRASOL LB, KRASOL LBH a LBM).

Při dalším zpracovávání výsledků byly zjišťovány parametry Havriliakova-Negamiho rozdělení, díky němuž lze matematicky popsat relaxační děje. Za pomoci fitování naměřených frekvenčních závislostí došlo k vyhledání parametrů popisující polohu a tvar průběhu relaxačního maxima. Za pomoci zjištěných parametrů došlo také ke stanovení aktivační energie.

## 7.2 Výsledky experimentu

V rámci diplomové práce bylo provedeno měření na následujících vzorcích oligobutadiénů: KRASOL LB 3000, KRASOL LB 5000, KRASOL LBH 3000 a KRASOL LBM 32. Účelem experimentálního měření bylo zjištění elektrických změn vlastností daných materiálů při vystavení těchto vzorků námi zvolenými klimatickými činiteli. Jednalo se o rozsah teplot od 20 °C do - 30 °C a umělé stárnutí za pomoci UV světla po 34, 70, 140, 210 hodinách a v případě LBH 3000 i po 350 a 540 hodinách. Po samotném měření se naměřené hodnoty porovnály mezi sebou pro stejný druh vzorku. Z hodnot byly vytvořeny příslušné grafické závislosti.

Veškeré naměřené i dopočítané výsledky jsou zaznamenány na přiloženém kompaktním disku.

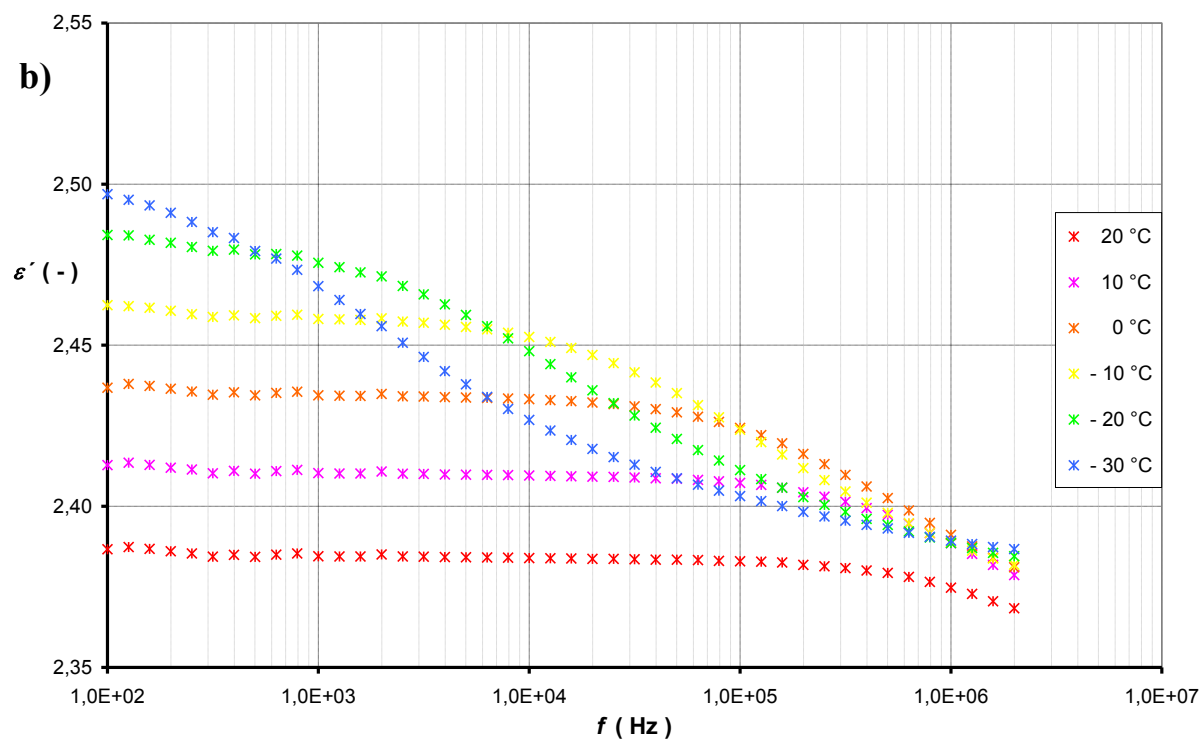
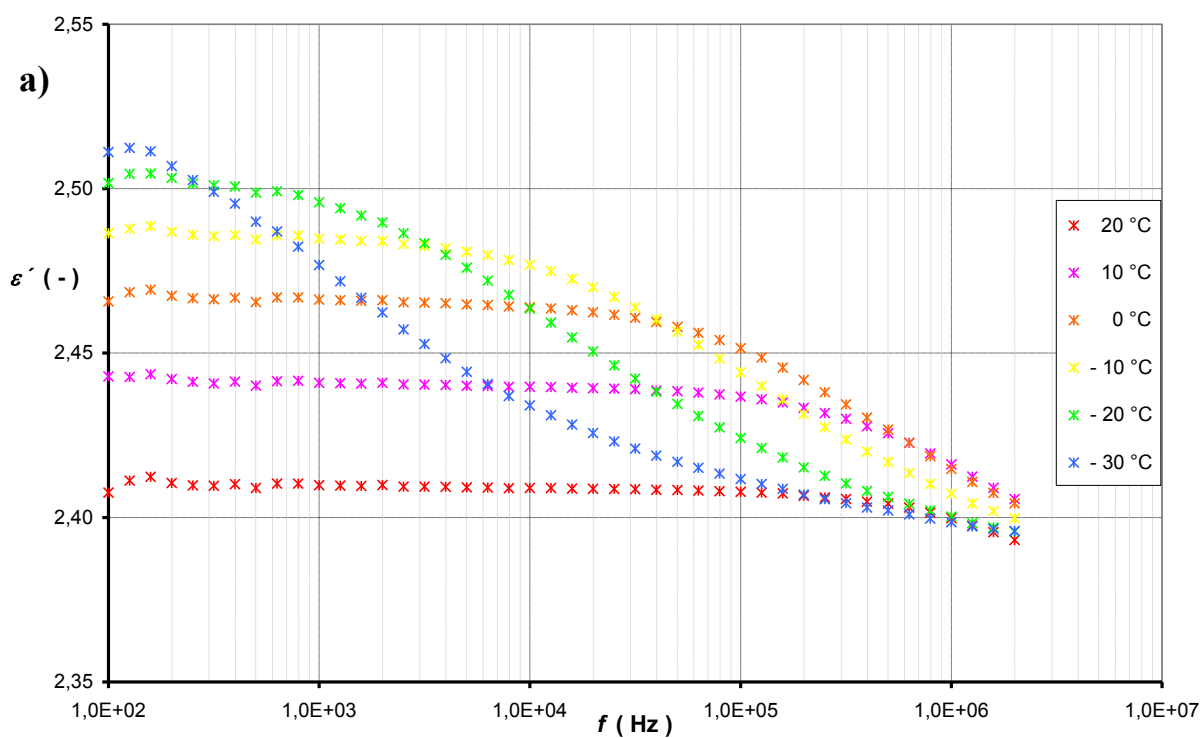
Na obr. 36 a obr. 37 jsou uvedeny výsledky experimentu v podobě frekvenčních závislostí reálné složky  $\varepsilon'$  komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí.

Na obr. 38 a obr. 39 jsou uvedeny výsledky experimentu v podobě frekvenčních závislostí imaginární složky  $\varepsilon''$  komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí.

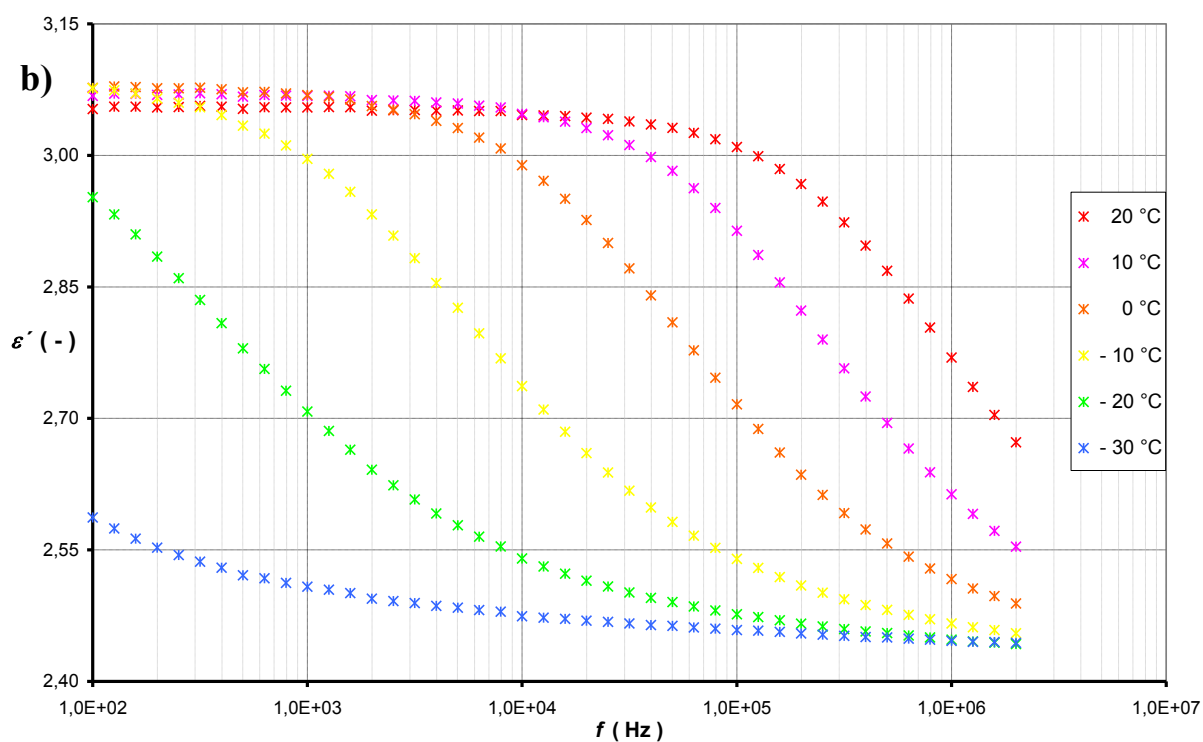
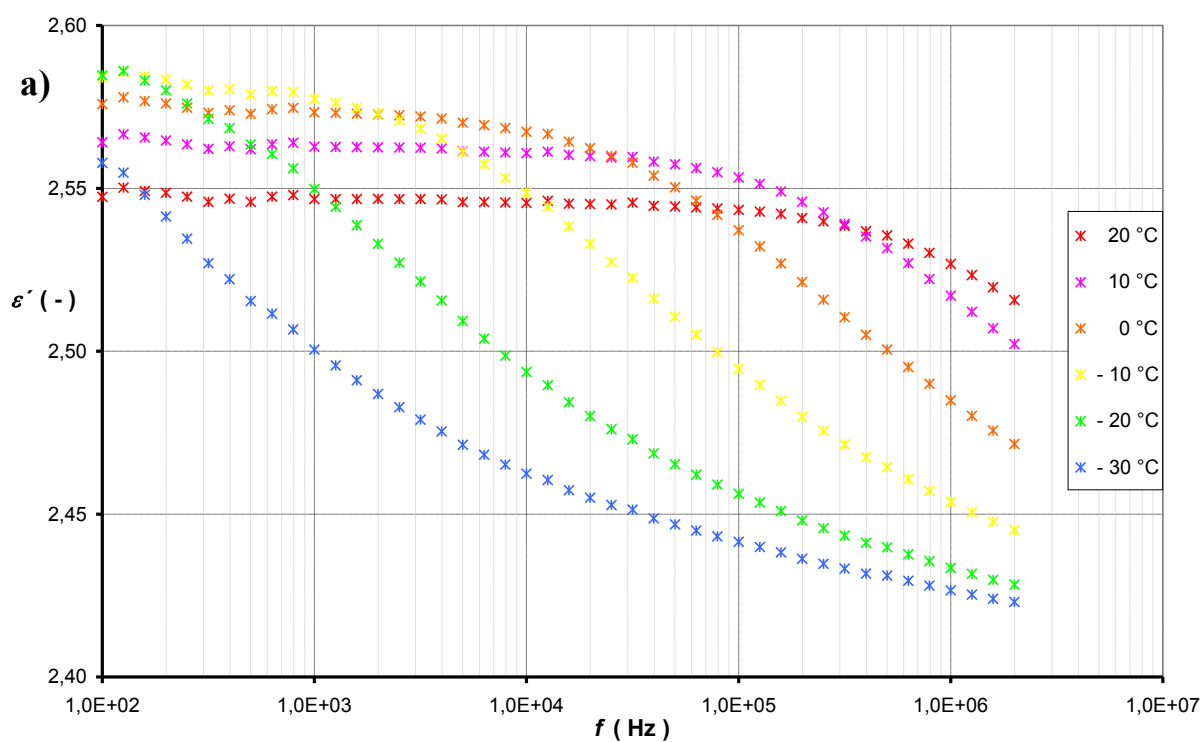
Na obr. 40 a obr. 41 jsou interpretovány výsledky experimentu v podobě frekvenčních závislostí reálné složky  $\varepsilon'$  komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C.

Na obr. 42 a obr. 43 jsou interpretovány výsledky experimentu v podobě frekvenčních závislostí imaginární složky  $\varepsilon''$  komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C.

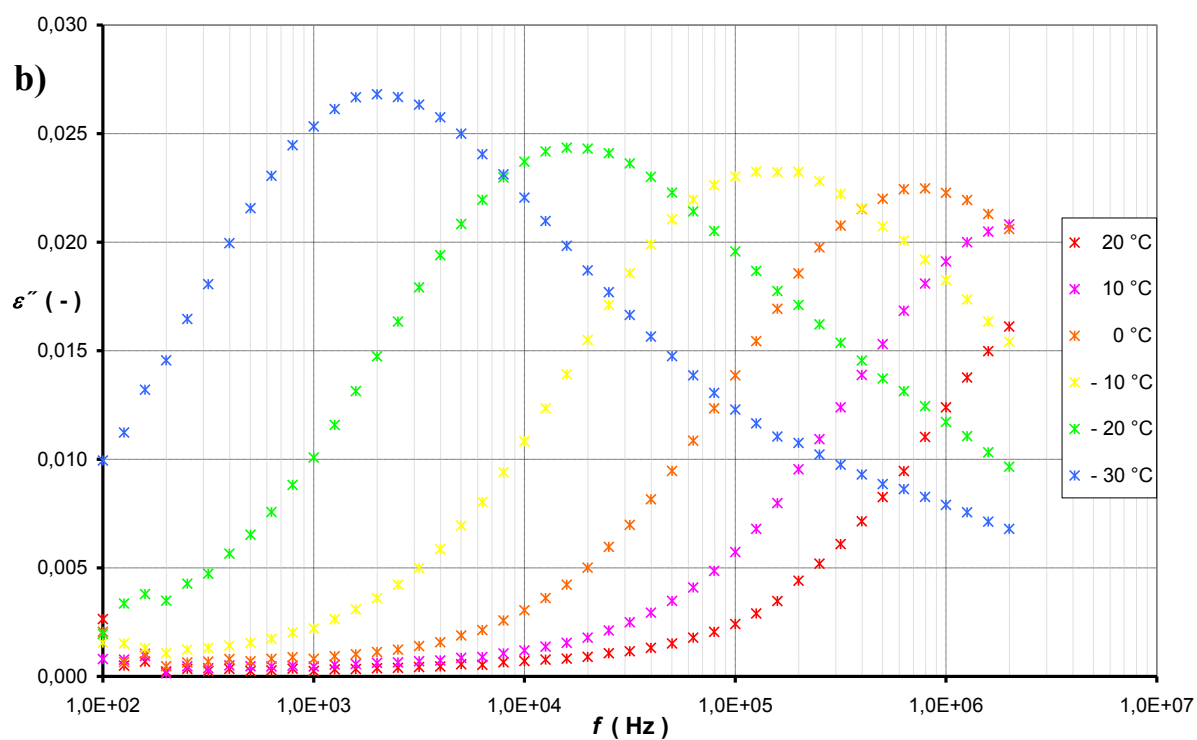
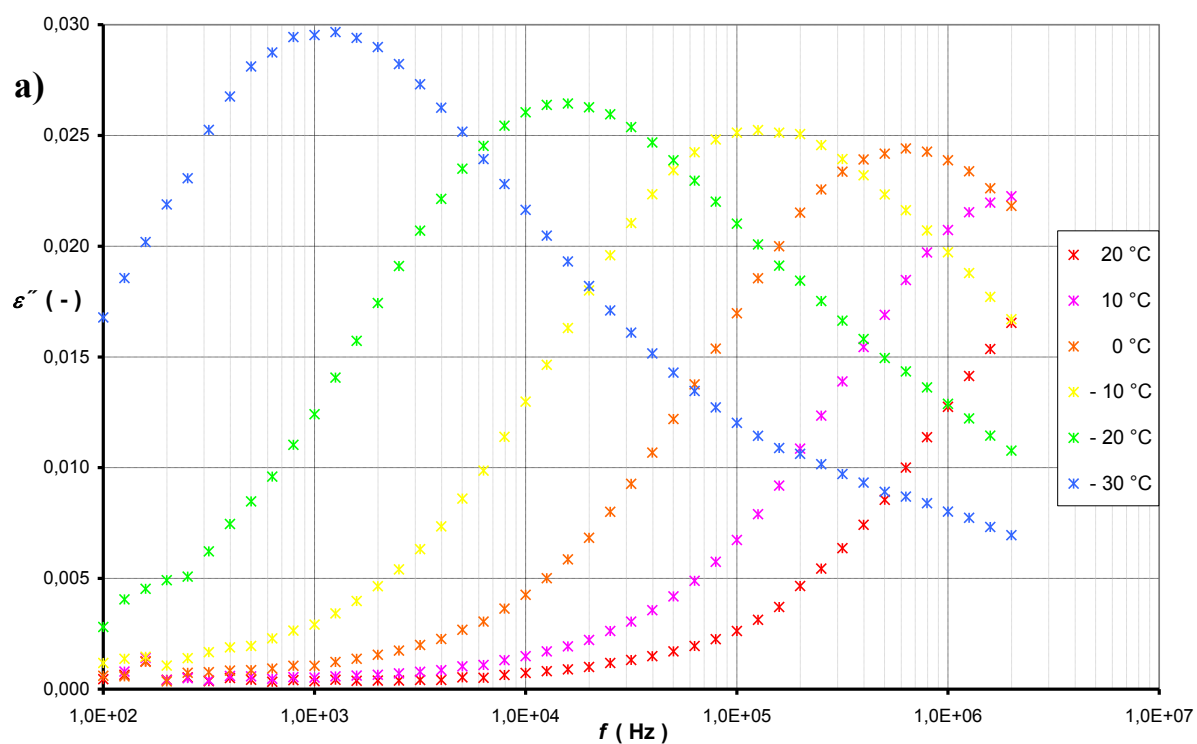
Grafické závislosti jsou uváděny ve frekvenčním rozsahu 100 Hz až 2 MHz. Uvedená frekvenční oblast byla zvolena z důvodu chyb LCR metru Agilent E4980A při nízkých frekvencích. Ty jsou způsobeny velkou impedancí vzorku, až  $10^8 \Omega$ .



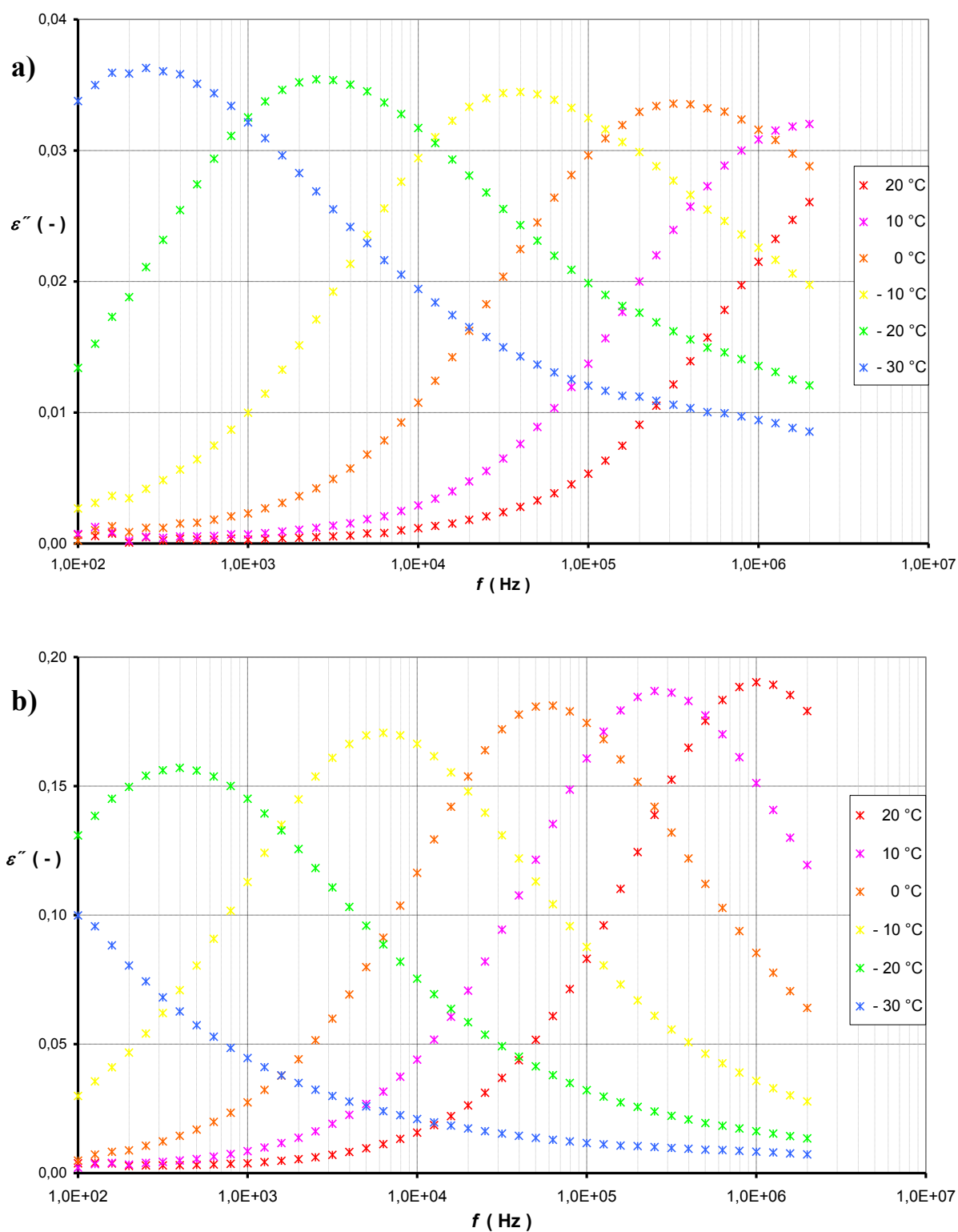
Obr. 36 Frekvenční závislost reálné složky  $\varepsilon'$  komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: **a)** KRASOL LB 3000, **b)** KRASOL LB 5000



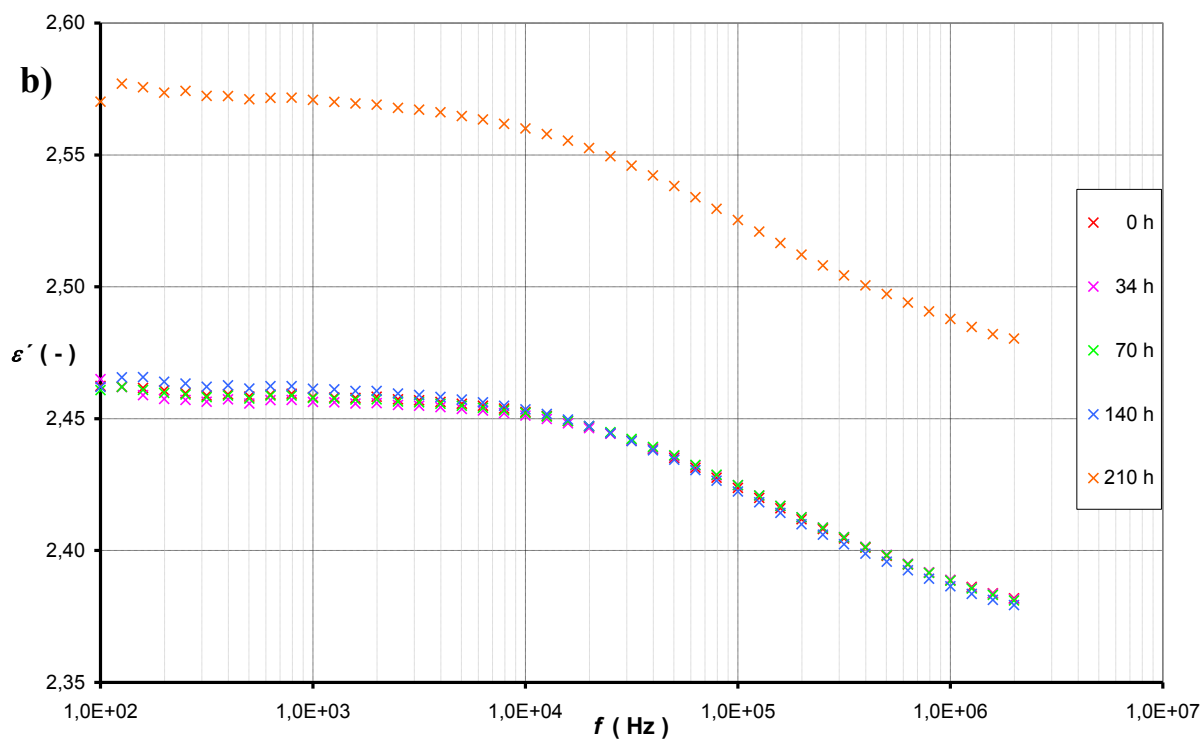
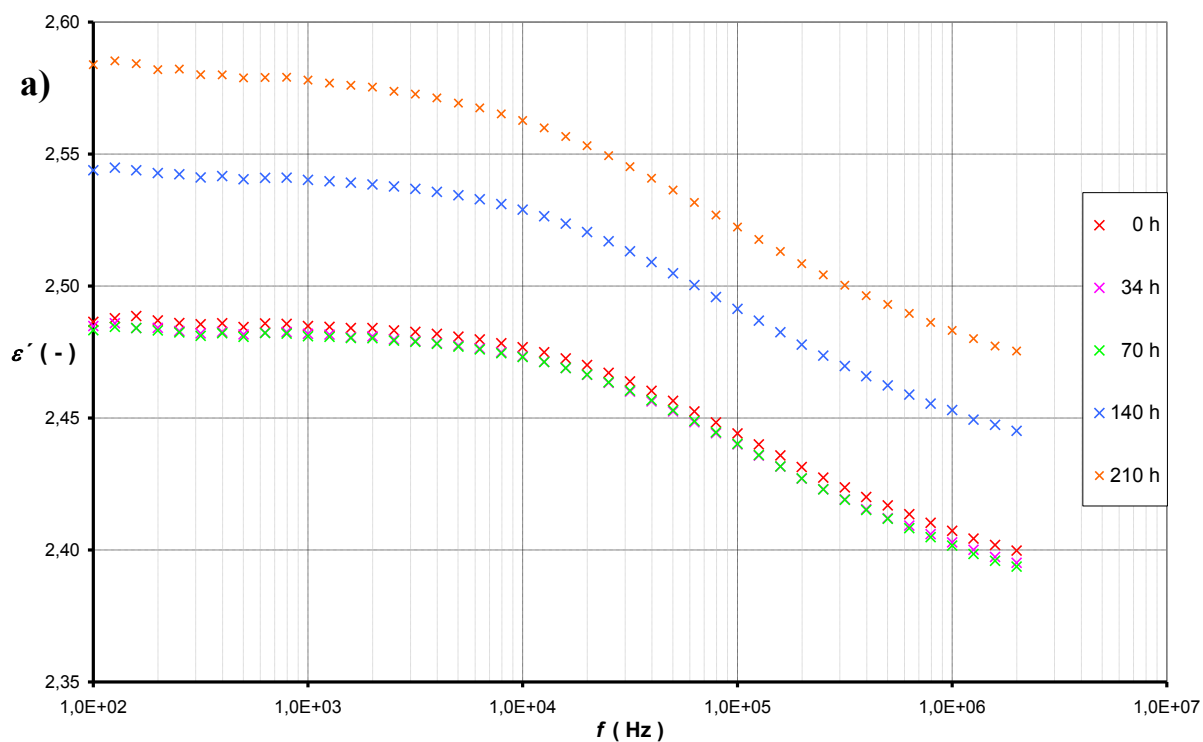
Obr. 37 Frekvenční závislost reálné složky  $\epsilon'$  komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: **a)** KRASOL LBH 3000, **b)** KRASOL LBM 32



Obr. 38 Frekvenční závislost imaginární složky  $\varepsilon''$  komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: **a)** KRASOL LB 3000, **b)** KRASOL LB 5000

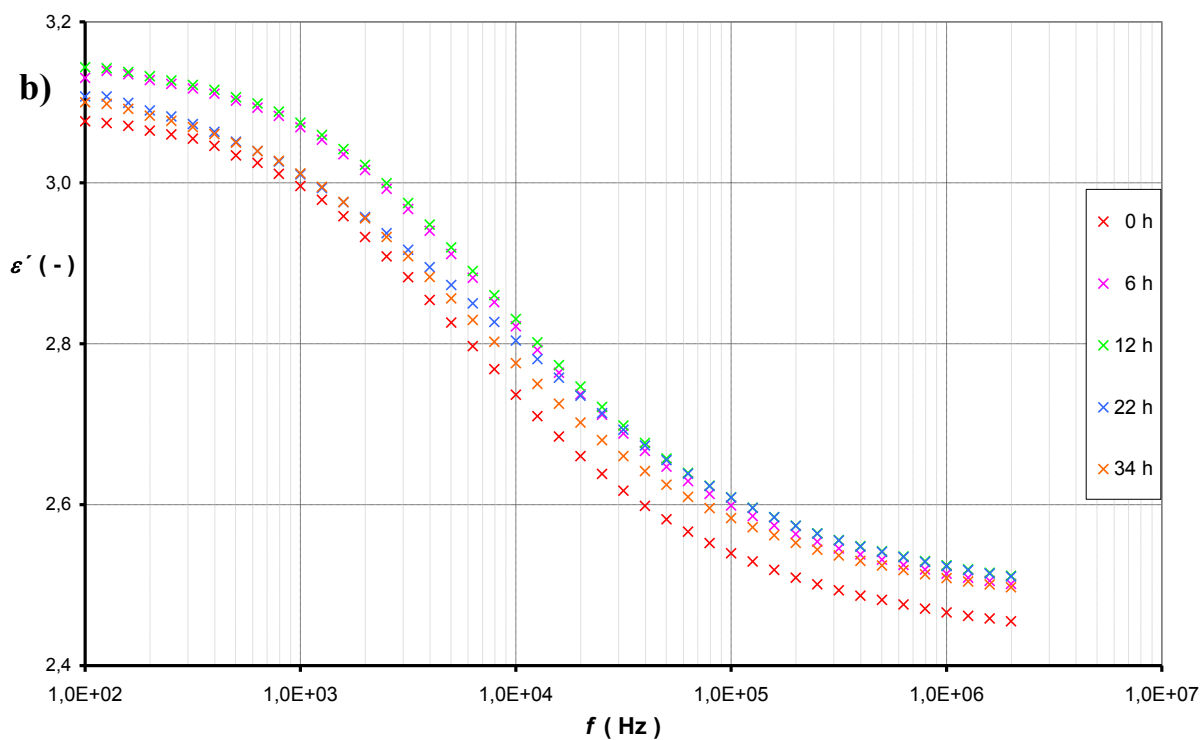
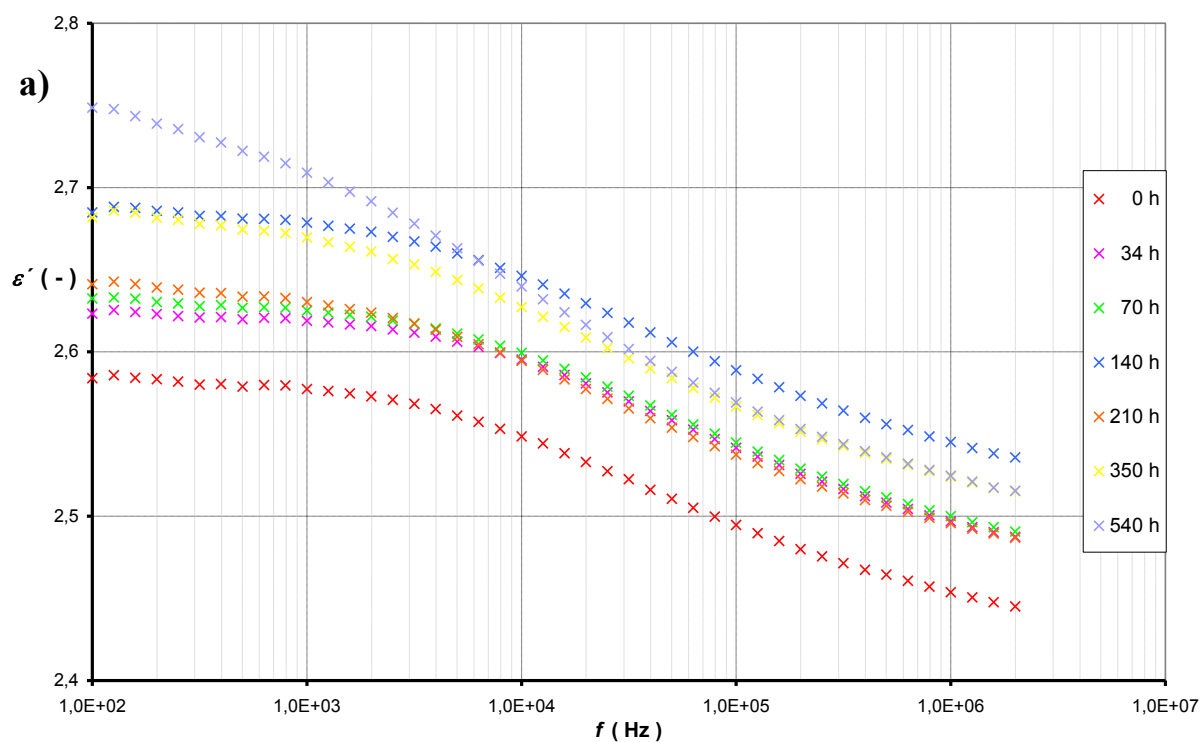


Obr. 39 Frekvenční závislost imaginární složky  $\epsilon''$  komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: **a)** KRASOL LBH 3000, **b)** KRASOL LBM 32

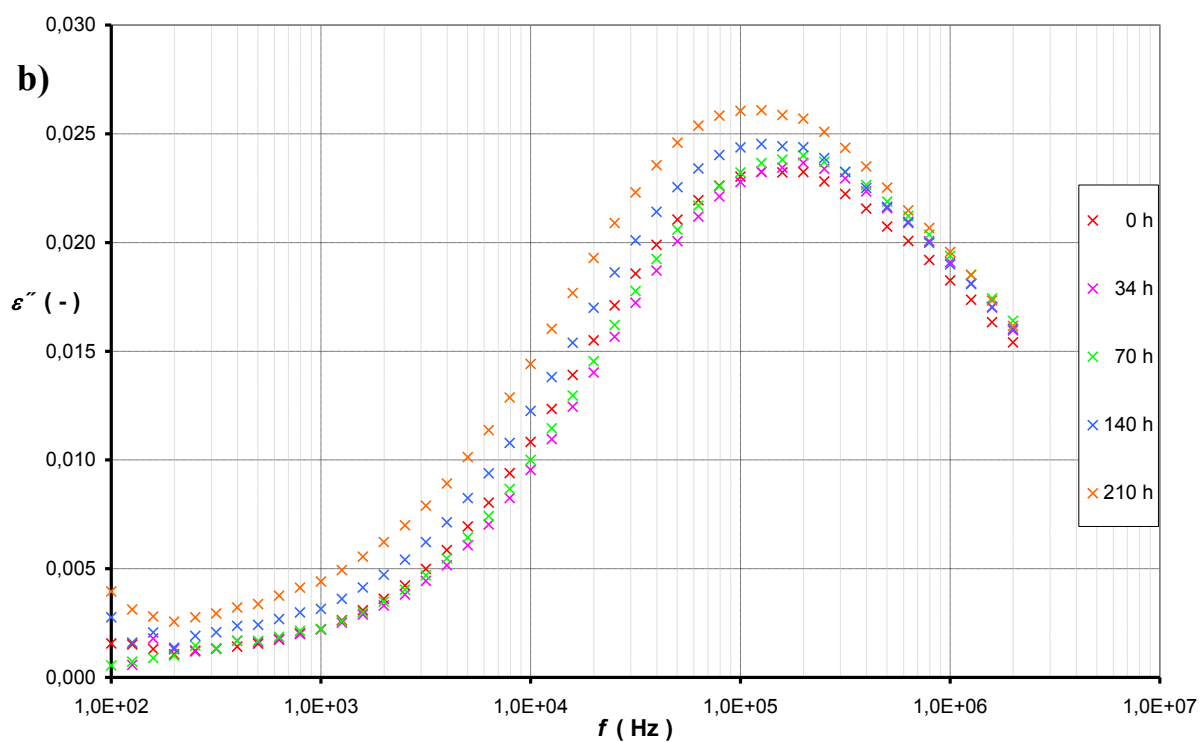
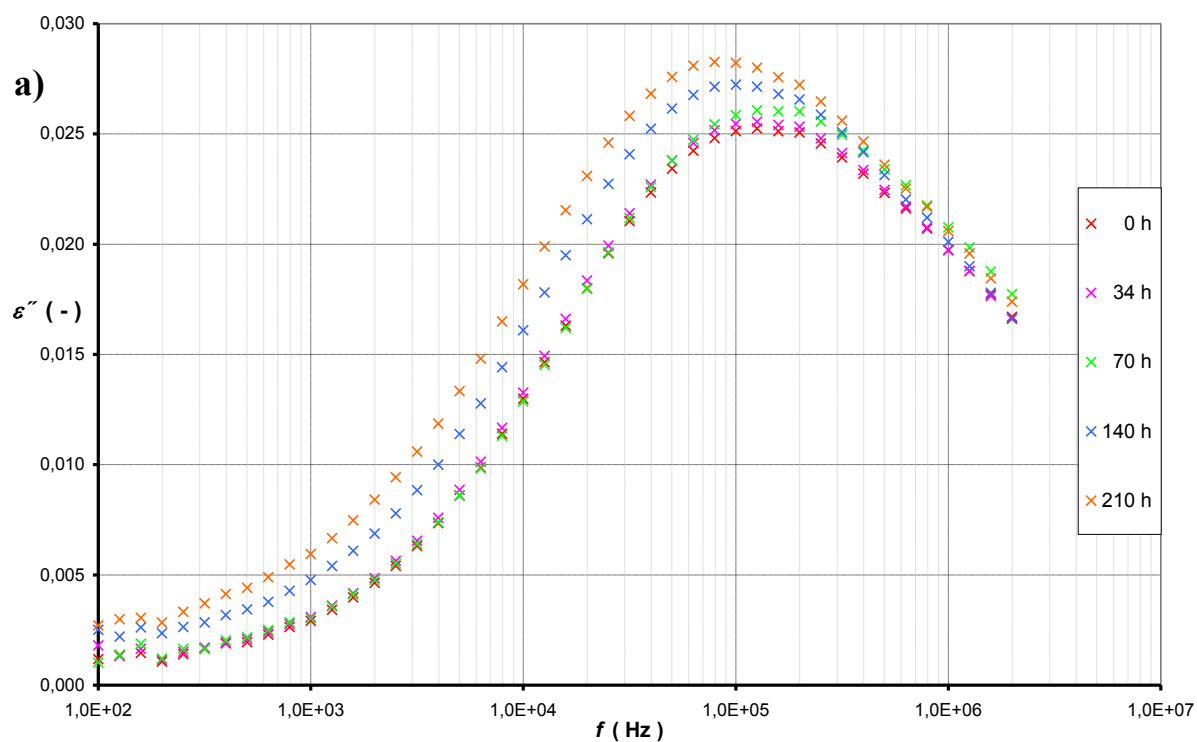


Obr. 40 Frekvenční závislost reálné složky  $\varepsilon'$  komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: **a)** KRASOL LB 3000, **b)** KRASOL LB 5000

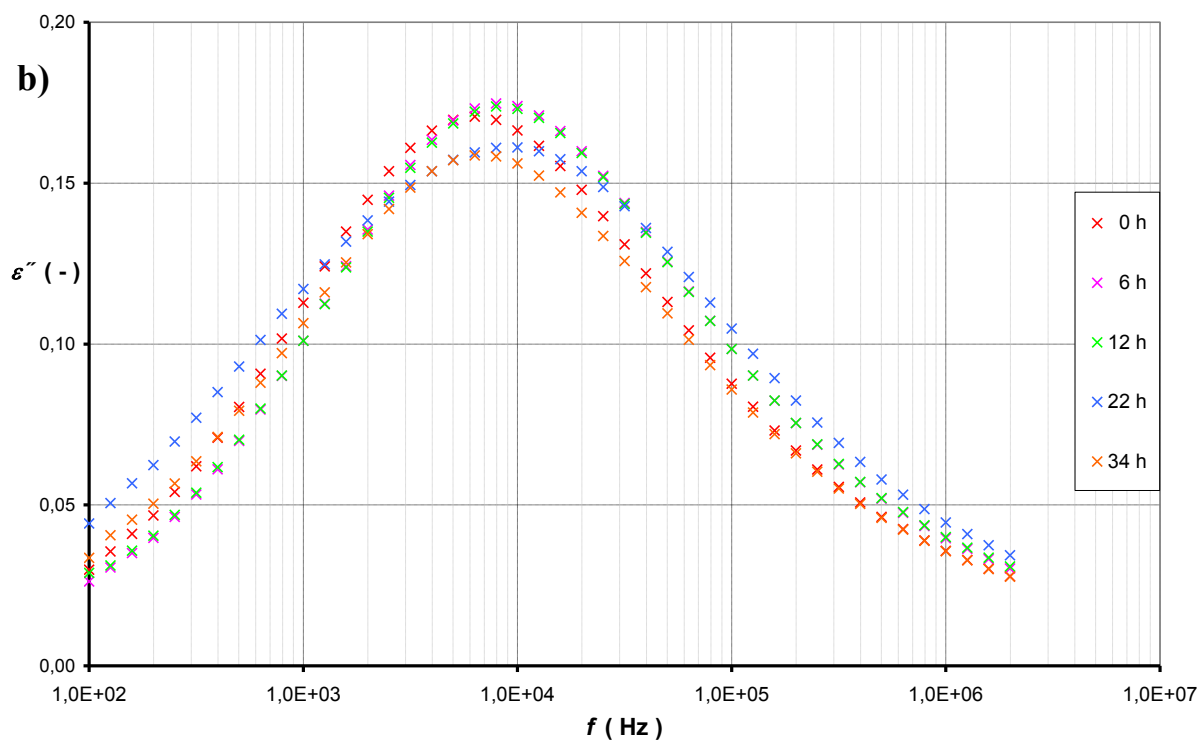
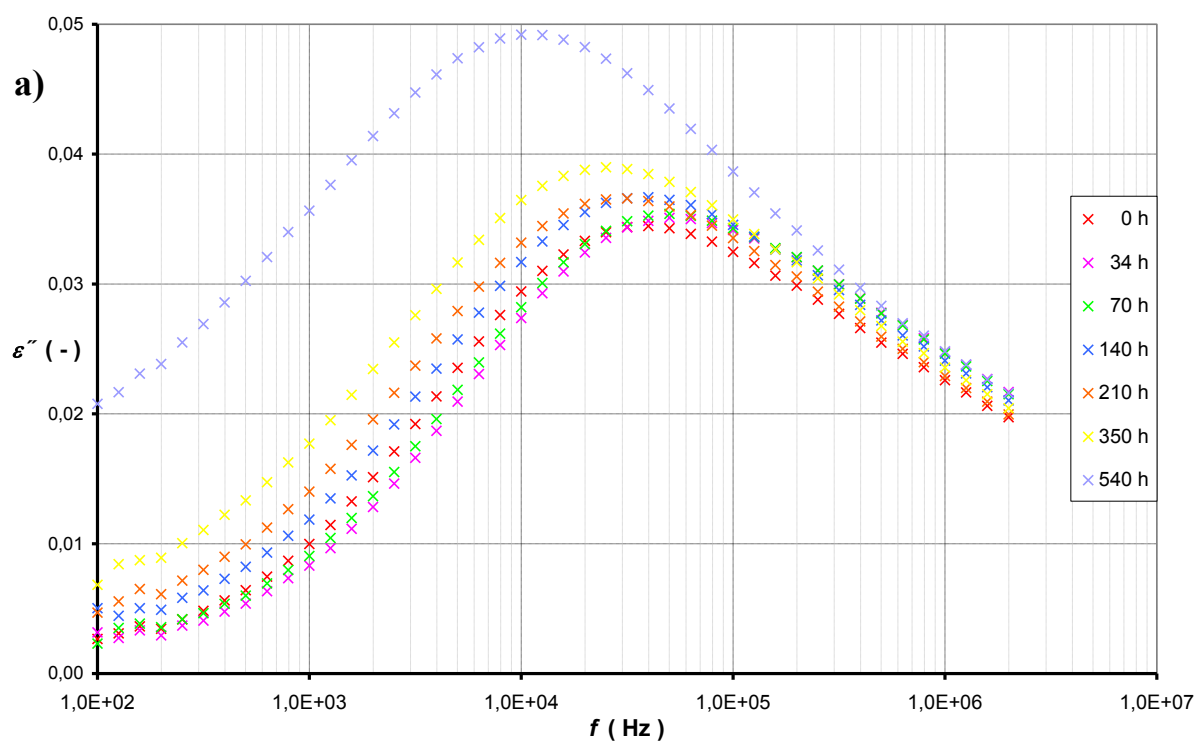




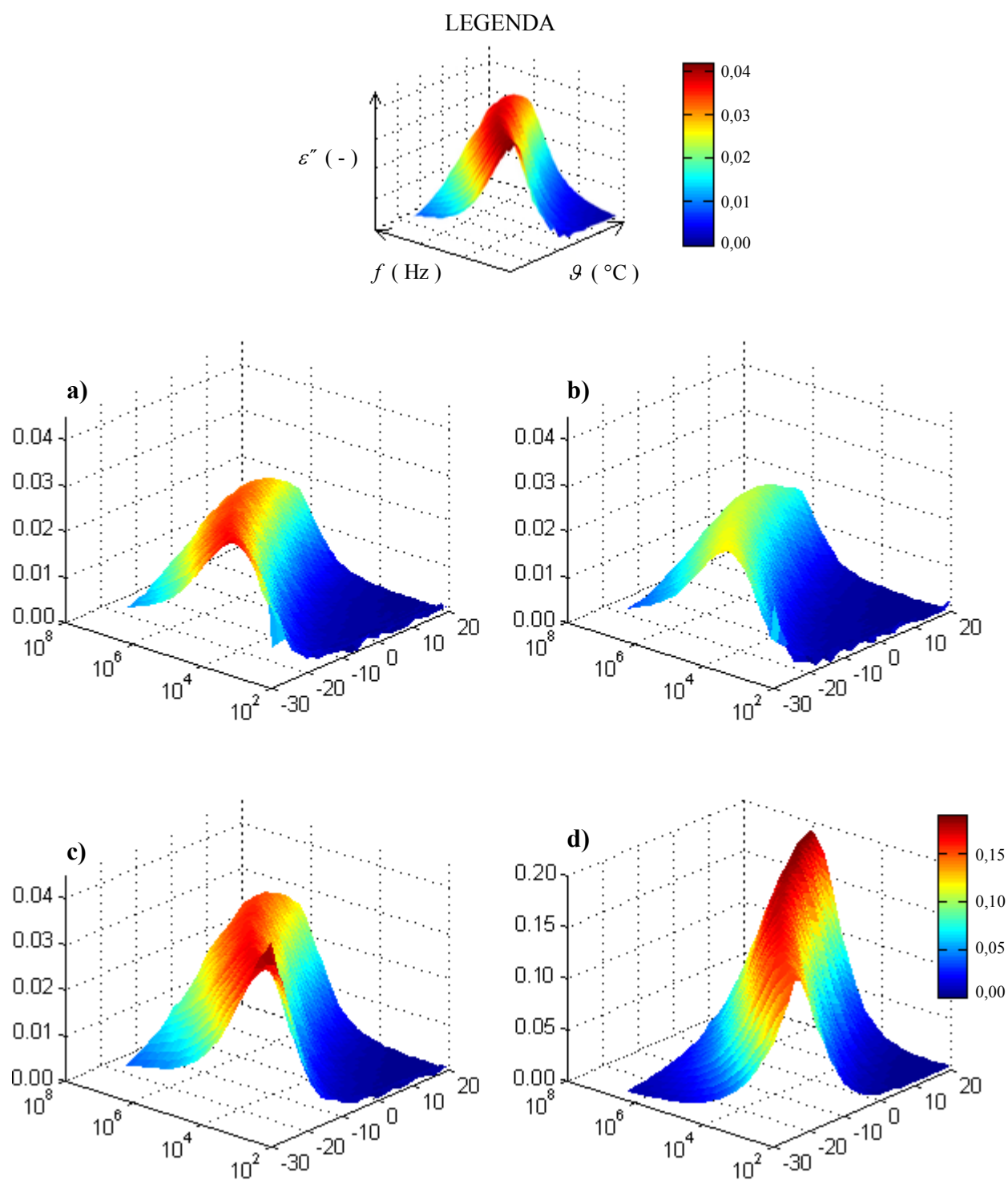
Obr. 41 Frekvenční závislost reálné složky  $\varepsilon'$  komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: **a)** KRASOL LBH 3000, **b)** KRASOL LBM 32



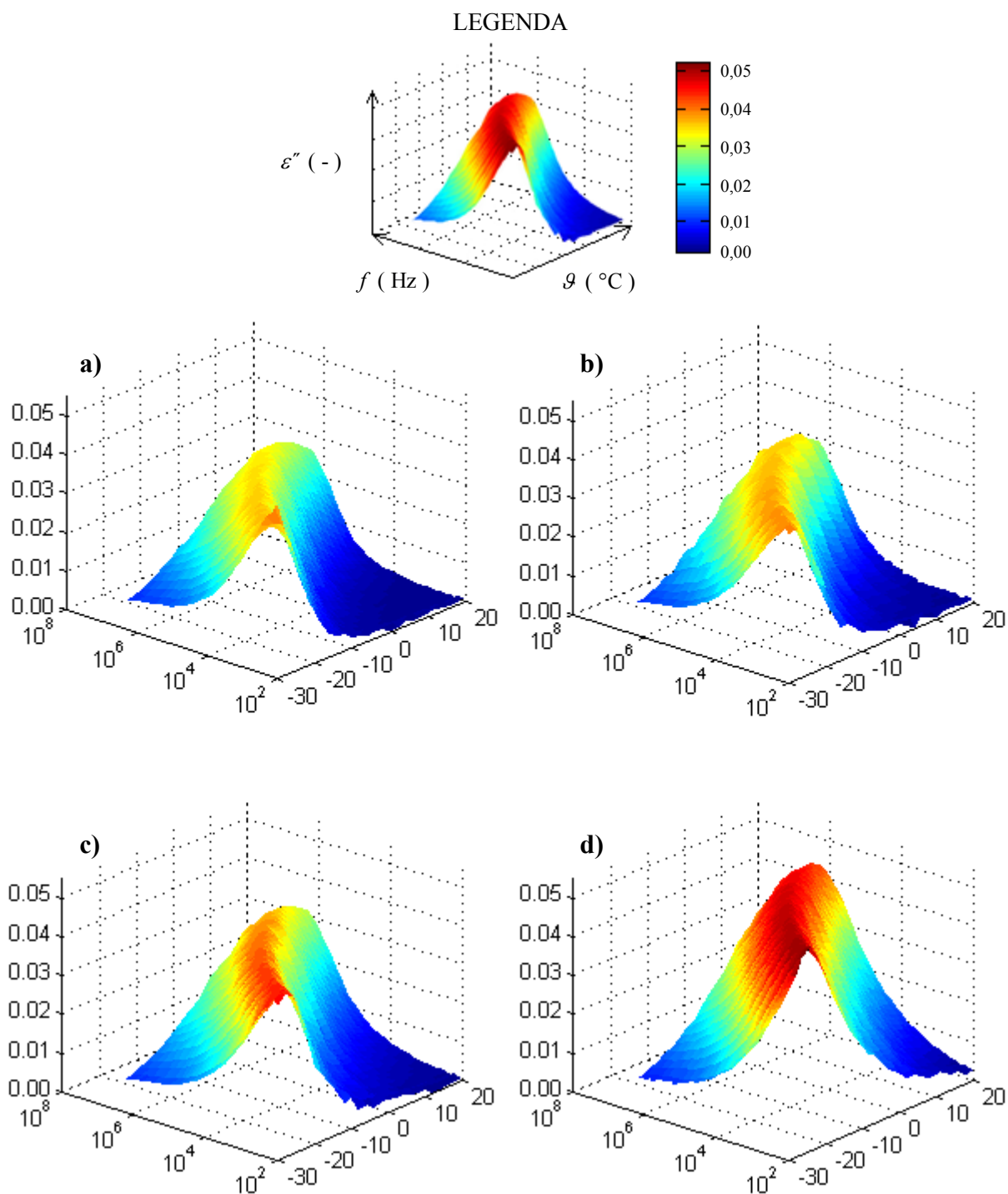
Obr. 42 Frekvenční závislost imaginární složky  $\varepsilon''$  komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: **a)** KRASOL LB 3000, **b)** KRASOL LB 5000



Obr. 43 Frekvenční závislost imaginární složky  $\varepsilon''$  komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: **a)** KRASOL LBH 3000, **b)** KRASOL LBM 32



Obr. 44 Trojrozměrné diagramy (s různým měřítkem) vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\theta, f)$  pro vzorky před UV expozicí: **a)** KRASOL LB 3000, **b)** KRASOL LB 5000, **c)** KRASOL LBH 3000, **d)** KRASOL LBM 32



Obr. 45 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\theta, f)$  v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 210 hodin, **c)** 350 hodin, **d)** 540 hodin

### 7.3 Vyhodnocení měření

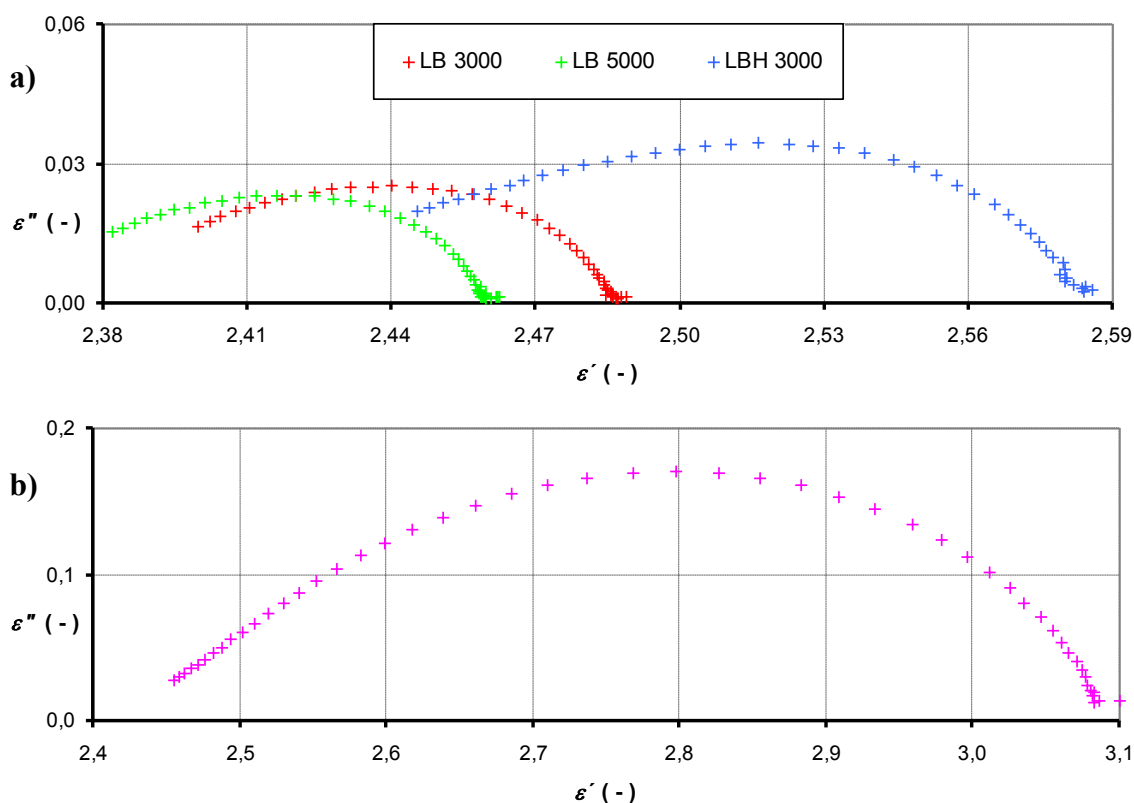
Ve frekvenčních závislostech imaginární části  $\varepsilon''$  komplexní permitivity (ztrátové číslo) jsou patrná relaxační maxima, ale ne všechna. Pro jejich zobrazení by byl potřeba vhodnější teplotní nebo frekvenční rozsah. Ve frekvenční závislosti reálné složky  $\varepsilon'$  komplexní permitivity (relativní permitivity) se relaxační polarizační mechanismy projevují výraznějším poklesem frekvenčního průběhu a následným výskytem příslušného inflexního bodu. Vzorově je to patrné u vzorku LBM 32, pro ostatní vzorky pouze u nejnižších teplot.

Z frekvenčních závislostí relativní permitivity s parametrem teploty měření (obr. 36 a obr. 37) je patrný s klesající teplotou mírný nárůst hodnot relativní permitivity v oblasti nižších frekvencí a výrazný posun oblasti dielektrické disperze k nižším frekvencím. Je to způsobeno menší pohyblivostí dipólových molekul (menší viskozita ve vzorcích oligobutadiénů) s klesající teplotou.

Průběh ztrátového čísla (obr. 38 a obr. 39) se vyznačuje typickým relaxačním maximem v měřeném teplotním intervalu, které je charakteristické pro materiály s výskytem pomalých relaxačních polarizací. Tvar křivky je závislý na přiložené frekvenci. Stoupající tendenci má do té doby, dokud stačí dipólové molekuly sledovat změny působícího elektrického pole. V určité hodnotě frekvence už sledovat změny nestačí, to se projeví zpětným poklesem křivky. S klesající teplotou dochází k posunu relaxačního maxima k nižším frekvencím, tj. dochází k nárůstu relaxační doby  $\tau$ . U vzorku oligobutadiénu LBM dochází s poklesem teploty k poklesu intenzity relaxace  $\Delta\varepsilon$ , u ostatních vzorků oligobutadiénů je tomu naopak, tedy intenzita relaxace se klesající teplotou zvyšuje.

Odlišnosti mezi jednotlivými druhy vzorků oligobutadiénů (také viz obr. 46) spočívají v různé hodnotě relativní permitivity  $\varepsilon'$  a ztrátového čísla  $\varepsilon''$ . Obecně se dá říci, že hodnoty složek komplexní permitivity rostou s rozsáhlejšími složkami funkčních skupin. Nejvyšších hodnot relativní permitivity dosahuje vzorek LBM 32, které způsobí funkční skupiny z kyseliny maleinové spolu se semi-esterovou skupinou (přítomnost kyslíku). Ty jsou polární a značně pracují v elektrickém poli. Naopak nejnižších hodnot dosahují vzorky LB 3000 a LB 5000, které nemají vázáno ve funkčních skupinách nic a vyskytují se v nich pouze

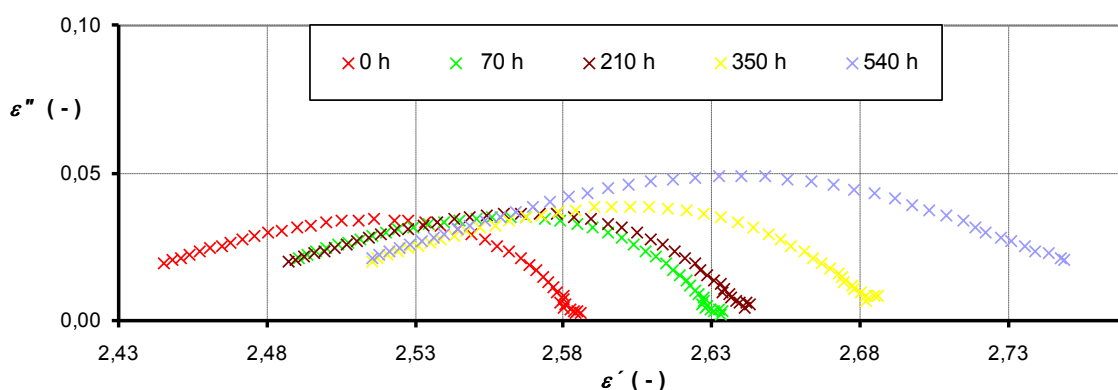
uhlíky, které nejsou tolik polární jako například kyslík. Mezi nimi je LBH 3000 s hydroxylovou skupinou, kde je polární kyslík vázán na samotném okraji funkční skupiny. Frekvenční průběh ztrátového čísla je rovněž ovlivněn přítomností funkčních skupin (stejný princip jako u relativní permitivity), které zvyšují intenzitu relaxačního mechanismu, která je nejsilnější u vzorku LBM 32 a projevuje se nejvyšší hodnotou dielektrických ztrát a to opět z důvodu přítomnosti funkčních skupin.



Obr. 46 Cole – Coleho diagram  $\epsilon'' = F(\epsilon')$  před UV expozicí při teplotě - 10 °C pro vzorky: **a)** LB 3000, LB 5000 a LBH 3000, **b)** LBM 32

Frekvenční závislosti relativní permitivity  $\epsilon'$  s parametrem doby působení UV záření (obr. 40 a obr. 41) naznačuje vliv UV záření na vlastnosti zkoumaných materiálů při různých teplotách. Jak lze pozorovat, s rostoucí dobou expozice UV záření se hodnota relativní permitivity zvyšuje, což je patrné rovněž z obr. 47. Projevují se zde jednotlivé rozdílné vlastnosti vzorků ve funkčních skupinách. Díky tomu, že oligobutadiény LB neobsahují funkční skupiny, nastávají v nich největší změny hodnot složek komplexní permitivity. Vzorek LBH s hydroxylovými skupinami je odolnější vůči UV záření. Vliv expozice UV

záření na elektrické vlastnosti vzorku LBM nelze, skrze malou dobu expozice, přesněji stanovit. Délka molekulového řetězce oligobutadiénu v průběhu expozice UV záření nemá vliv na vlastnosti. Můžeme se pouze domnívat, že se vzrůstající délkou řetězce bude materiál odolnější vůči vlivům působícího UV záření.

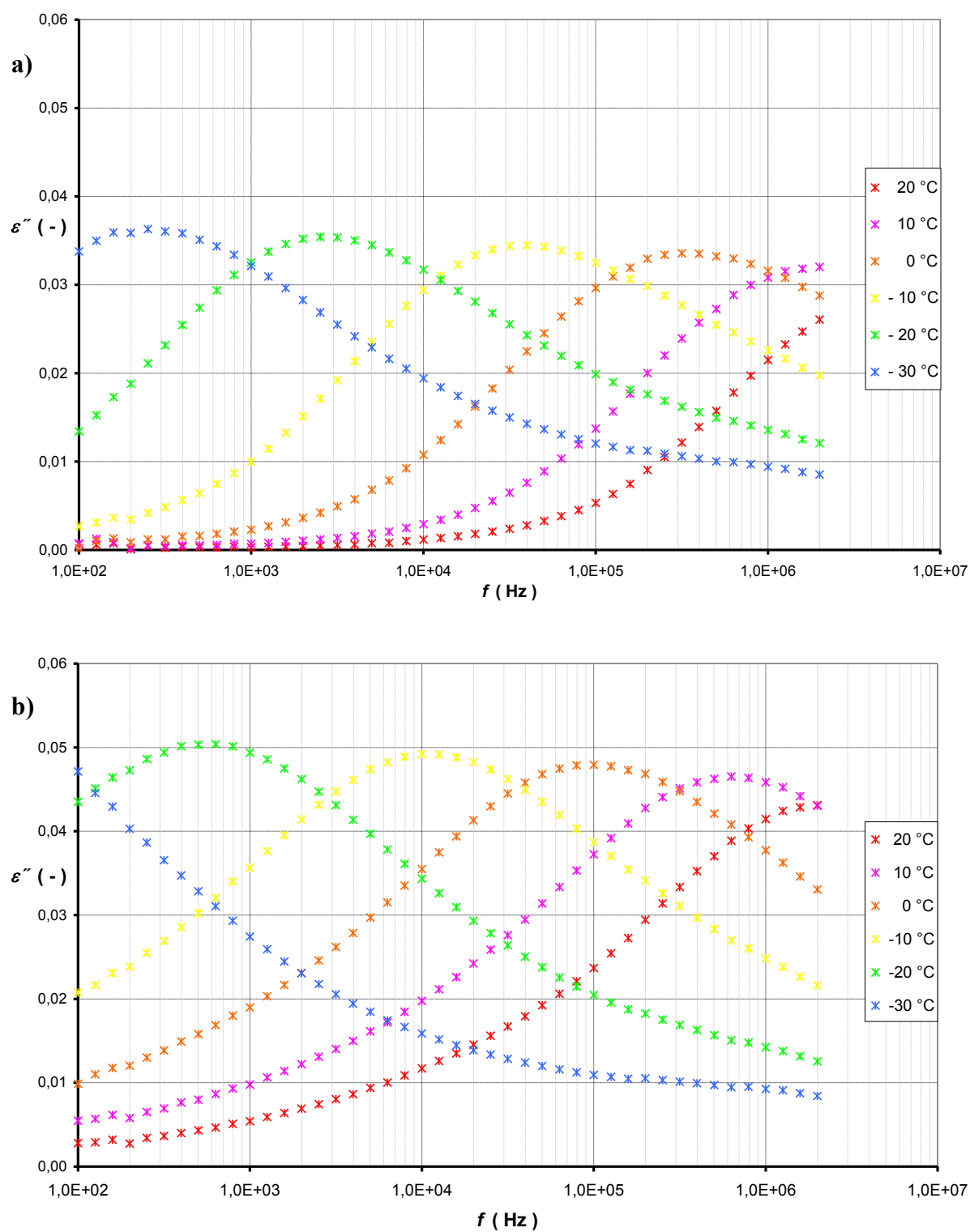


Obr. 47 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: Cole – Coleho diagram  $\epsilon'' = F(\epsilon')$  při teplotě - 10 °C s parametrem doby UV expozice

Na frekvenčním průběhu ztrátového čísla (obr. 42 a obr. 43) je možné pozorovat posun relaxačního polarizačního mechanismu se zvyšující se dobou stárnutí, vlivem UV záření, k nižším frekvencím, což je také patrné na obr. 48. Lze také pozorovat nárůst hodnoty ztrátového čísla.

Tendenci růstu složek komplexní permitivity je možné vysvětlit buď postupným přeorientováním izomerie (trans, cis) v základních řetězcích polymeru nebo také absorpcí vody ve vzorcích oligobutadiénů.



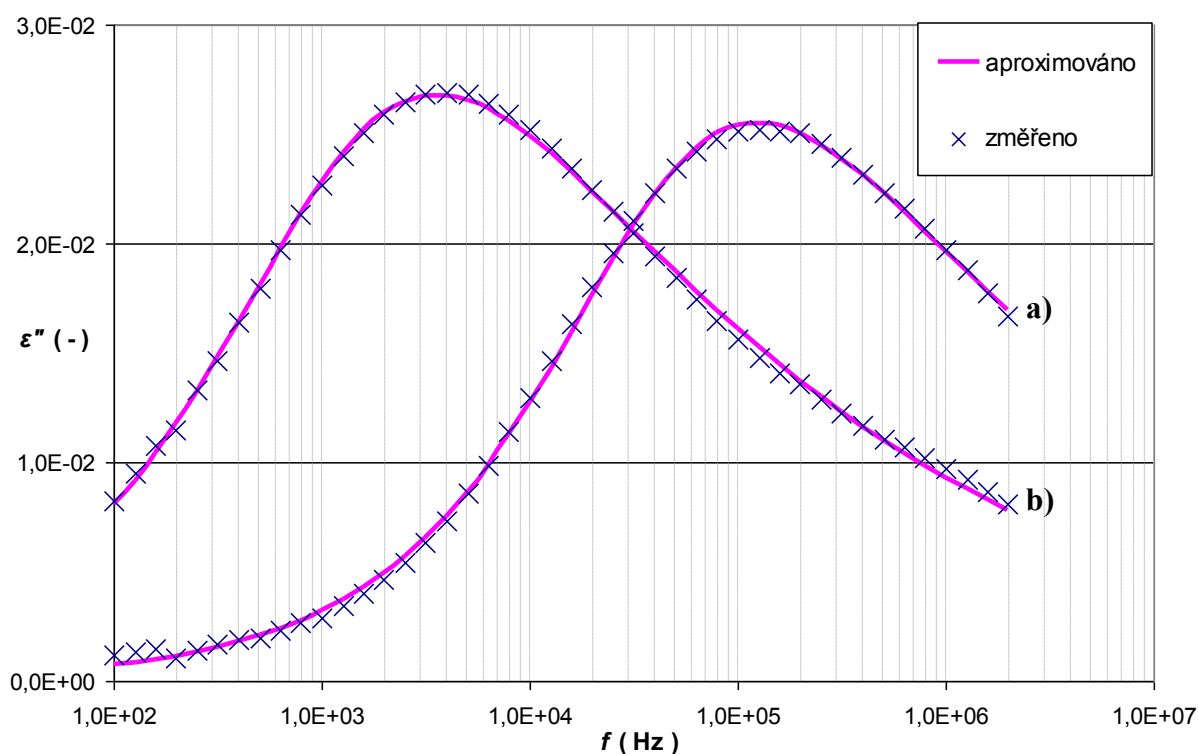


Obr. 48 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: frekvenční závislost imaginární složky  $\epsilon''$  komplexní permittivity s parametrem teploty vzorku v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 540 hodin

Naměřená dielektrická spektra  $\varepsilon'' = F(f)$  byla aproximována Havriliak-Negamiho funkcí vycházející z rovnice (13) pro imaginární část  $\varepsilon''$  komplexní permitivity v podobě

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin \beta \operatorname{arctg} \left[ \frac{(\omega \tau)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2} \alpha \pi}{1 + (\omega \tau)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi} \right]}{\left[ 1 + 2(\omega \tau)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi + (\omega \tau)^{2-2\alpha} \right]^{\frac{\beta}{2}}}, \quad (20)$$

pomocí MS Office Excel. Na základě aproximace, za pomoci účinného algoritmu Newtonovy metody s přesností na šest desetinných míst, byly získány parametry popisující relaxační mechanismy jednotlivých vzorků. Konkrétně se jedná o nejpravděpodobnější dobu relaxace  $\tau_0$ , intenzitu relaxace  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  a distribuční parametry  $\alpha, \beta$  popisující geometrický tvar funkce a součin těchto dvou parametrů. Ukázka výsledků fitování pro vzorek LB 3000 před expozicí UV záření pro teplotu - 10 °C a - 25 °C je uvedena na obr. 49.



Obr. 49 Ukázka fitování závislosti  $\varepsilon'' = F(f)$  vzorku LB 3000 před UV expozicí při teplotě: **a)** - 10 °C, **b)** - 25 °C

Získané parametry H-N distribuční funkce, pro vzorek oligobutadiénu LBH 3000 před UV expozicí, jsou uvedeny v tab. 14 a po expozici UV záření 540 hodin v tab. 15. Ostatní parametry pro všechny vzorky jsou uvedeny v příloze 6.

Tab. 14 Parametry H-N rozdělení a aktivační energie vzorku KRASOL LBH 3000 před ozářením

LBH 3000 / 0 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66E	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,38	0,36	0,37	0,37	0,37	0,37	0,38	0,37	0,37
$\beta$ (-)	0,37	0,37	0,34	0,33	0,33	0,31	0,28	0,27	0,26
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10
$\Delta\epsilon$ (-)	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14
$\tau_0$ (s)	1,98E-07	3,25E-07	7,14E-07	2,12E-06	5,32E-06	2,04E-05	6,88E-05	4,17E-04	3,48E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	144								

Tab. 15 Parametry H-N rozdělení a aktivační energie vzorku KRASOL LBH 3000 po expozici UV záření 540 h

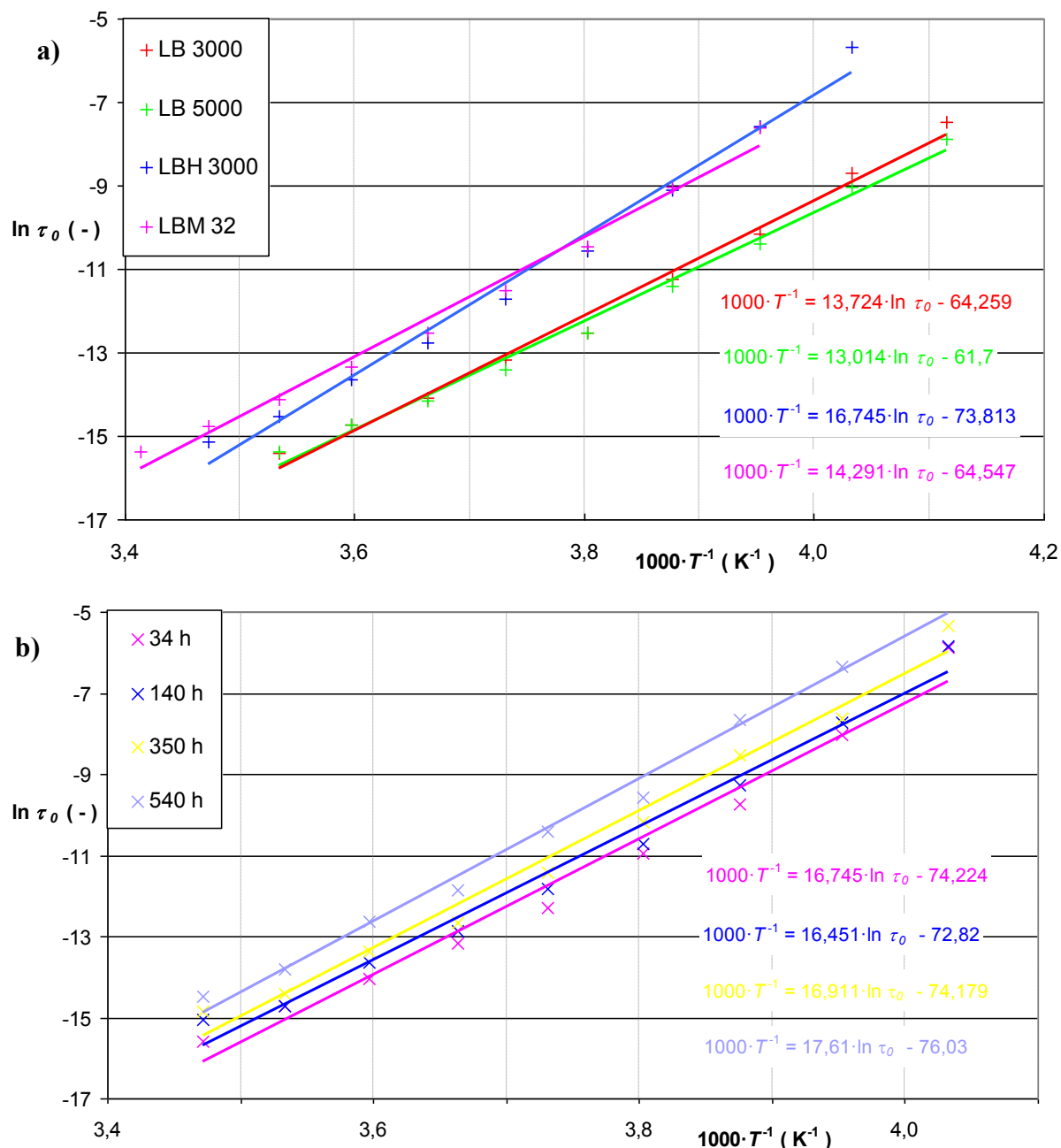
LBH 3000 / 540 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66E	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,37	0,36	0,37	0,38	0,37	0,38	0,37	0,36	0,38
$\beta$ (-)	0,37	0,36	0,35	0,33	0,32	0,31	0,29	0,27	0,25
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,10	0,10
$\Delta\epsilon$ (-)	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22
$\tau_0$ (s)	5,14E-07	1,01E-06	3,22E-06	7,11E-06	2,98E-05	6,92E-05	4,76E-04	1,77E-03	8,77E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	146								

Grafické zobrazení závislosti  $\ln \tau_0$  na reciproké hodnotě absolutní teploty  $1000 \cdot T^{-1}$ , v podobě relaxační mapy, je uvedeno na obr. 50. Z části a) je patrné, že s klesající teplotou se nejpravděpodobnější doba relaxace  $\tau_0$  všech vzorků zvětšuje, neboli relaxační maximum se posouvá směrem k nižším frekvencím. Uvedené průběhy mají lineární charakter. Získané hodnoty směrnice naznačují, že s rostoucí délkou molekulového řetězce se relaxační maximum s klesající teplotou posouvá k nižším frekvencím pomaleji. Vliv koncových skupin je také patrný z relaxační mapy. Díky hydroxylovým skupinám roste rychleji relaxační doba u vzorku LBH 3000, než u vzorků bez funkčních skupin (LB 3000, LB 5000) a u vzorku s koncovými skupinami z kyseliny maleinové spolu se semi-esterovou skupinou (LBM 32).

U ozářených vzorků se nepozoruje žádná změna rychlosti posunutí polohy relaxačních maxim. Samotná hodnota relaxačních maxim je u vzorků LB 3000, LB 5000 a LBM 32 neměnná. U vzorku LBH 3000, který je ukázán na obr. 50 b) lze pozorovat zvýšení hodnot

s přibývající dobou ozáření (především po delších dobách). U ostatních vzorků se to neprojevalo nejspíše z důvodu malé doby expozice UV záření.

Z tab. 14 a tab. 15 je patrné, že u vzorku LBH 3000 dochází vlivem UV záření k vzrůstu intenzity relaxace. U ostatních vzorků tato změna nebyla pozorována.



Obr. 50 Závislost  $\ln \tau_0 = F(1000 \cdot T^{-1})$ : **a)** všech vzorků před UV expozicí, **b)** vzorku LBH 3000 s parametrem doby UV expozice

Vzhledem k lineárním závislostem v relaxační mapě je možné zjištění hodnot aktivační energie  $E_a$  modifikací Arrheniovy rovnice (15) ve formě

$$E_a = \frac{k \ln \frac{\tau_2}{\tau_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (21)$$

kde  $\tau_1, \tau_2$  jsou konkrétní doby relaxace pro konkrétní hodnoty teplot  $T_1, T_2$ . Hodnoty aktivačních energií jsou uvedeny v tab. 14 a tab. 15 spolu s parametry H-N rozdělení. Ostatní hodnoty aktivačních energií jsou uvedeny v příloze 6. Porovnáním jednotlivých vzorků lze říci, že s rostoucí délkou molekulového řetězce aktivační energie klesá. Vzorek LBH 3000 má přítomností hydroxylových skupin největší aktivační energii. Vzorky bez funkčních skupin mají nejnížší aktivační energii a vzorek s koncovými skupinami z kyseliny maleinové spolu se semi-esterovou skupinou se aktivační energií přibližuje vzorkům bez funkčních skupin. Vliv dopadajícího UV záření, na hodnoty aktivačních energií u jednotlivých vzorků, není patrný.

Projevy fotodegradace jsou proječovány změnou zabarvení a ztrátou mechanických vlastností. Nejčastěji nastává žloutnutí, které bylo pozorováno u vzorku LBM 32 (znázornění v příloze 7). Jedná se o první projev možné degradace oligobutadiénu. Spolu se změnou zabarvení byla u vzorku LBM 32 také pozorována změna konzistence. V místě dopadu UV záření (střed vzorku) po 34 hodinách expozice UV záření dojde k přeměně 50 % původního kapalného vzorku na pevnou flexibilní (ohebnou) strukturu na omak slizkou. Na základě těchto skutečností lze říci, že část záření bylo absorbováno (zbytek odraženo nebo propuštěno). Pro přesné popsání by byla potřeba analýza vzorku před UV expozicí a po UV expozici například za pomoci nukleární magnetické rezonance (NMR). Z teoretického rozboru fotodegradačních jevů lze soudit, že fotodegradační reakcí je proces síťování. Vzorek LBM 32 obsahuje kyselinu maleinovou a semi-esterovou skupinu. Tyto funkční skupiny se chovají jako chromofory spolu s nečistotami, které se ve vzorku nacházejí díky přidáváním funkčních skupin a nedokonalým odfiltrováním zbytků po polymeraci. Zbytky ve formě nečistot a funkční skupiny pohltí část UV záření a vedou je k dvojným vazbám  $C=C$

v základním polymerovém řetězci. U něj s největší pravděpodobností dochází k roztržení jedné vazby a vzniku jednoduché vazby C–C a radikálů. Radikály jsou velice reaktivní a vytvoří tak vzájemným spojením mezi jednotlivými řetězci prostorovou strukturu oligobutadiénu procesem síťování.

U vzorku LBH 3000 dochází také k fotodegradaci síťováním. Hydroxylové skupiny jsou z části schopné pohltit UV záření a vést jeho energii opět k dvojné vazbě C=C uvnitř základního polymerového řetězce. K síťování dochází až po delší době UV expozice při krajích vzorku (znázornění v příloze 7). Je to dáno uspořádáním experimentálního pracoviště. UV lampa vyzařuje také teplo, které ohřívá Petriho misku a vlivem tepelné energie dochází k postupnému vytvoření vrstvy zesíťovaného vzorku na povrchu oligobutadiénu v místě dotyku s ohřátou Petriho miskou.

Vzorky LB 3000 a LB 5000 nevykazují žádné optické fotodegradační změny. To především z toho důvodu, že samotný řetězec bez funkčních skupin obsahující pouze uhlíky a vodíky propustí většinu UV záření skrz vzorek.

## 8 Závěr

V teoretické části byly shrnuty poznatky o metodě dielektrické relaxační spektroskopie ve frekvenční oblasti a její využití v diagnostice elektrotechnických materiálů. Dále byly prozkoumány účinky klimatických činitelů, především teploty a UV záření na vlastnosti dielektrických materiálů. Byly také osvojeny poznatky o chemických změnách probíhajících v těchto materiálech a jejich příčinách. Za pomoci dostupné literatury byla provedena analýza současné problematiky v oblasti diagnostiky vlastností polymerních materiálů v průběhu působení různých degradačních činitelů. Všechny získané poznatky byly následně (úspěšně) aplikovány v praktické části.

Součástí diplomové práce byla inovace stávajícího pracoviště. Byl zefektivněn přenos tepla (chlada) do tepelné komory a upraveno elektrické zapojení celého pracoviště pro jednodušší manipulaci. Další inovace následovala na konečné verzi pracoviště uzavřením okruhu pro možnost experimentu v chladicím zařízení a také automatizace celého měřicího procesu.

V experimentální části byl u vzorků oligobutadiénů (KRASOL LB 3000, KRASOL LB 5000, KRASOL LBH 3000 a KRASOL LBM 32) dokázán relaxační charakter, který je ve frekvenční oblasti složek komplexní permitivity prezentován relaxačním maximem a inflexním bodem. Ty se s klesající teplotou posouvají k nižším hodnotám frekvencí. Nejpravděpodobnější relaxační doba  $\tau_0$  vzorků s klesající teplotou vzrůstá a to v rozmezí:  $\tau_{0\text{LB3000}} \doteq \tau_{0\text{LB5000}} \doteq \tau_{0\text{LBM32}} \doteq 2 \cdot 10^{-7} \text{ s až } 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$   $\tau_{0\text{LBH3000}} \doteq 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ s až } 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ . Vzorek LBM 32 vykazuje s klesající teplotou klesající intenzitu relaxace  $\Delta\epsilon_{\text{LBM32}} \doteq 0,38 \text{ až } 0,3$ . Ostatní vzorky oligobutadiénů (LB 3000, LB 5000 a LBH 3000) mají opačný trend:  $\Delta\epsilon_{\text{LB3000}} \doteq 0,065 \text{ až } 0,99$ ,  $\Delta\epsilon_{\text{LB5000}} \doteq 0,059 \text{ až } 0,97$  a  $\Delta\epsilon_{\text{LBH3000}} \doteq 0,100 \text{ až } 0,114$ . To znamená, že s klesající teplotou roste hodnota intenzity relaxace. Stejně tak se posouvají k nižším frekvencím se vzrůstající dobou expozice UV záření, pouze u vzorku LBM 32, z důvodu krátké expozice, nebyl prokázán posun k nižším frekvencím.

Závislost  $\varepsilon'' = F(\varepsilon')$ , tj. znázornění v podobě diagramu Cole – Coleho, vykazuje náznak zploštění závislosti, což odpovídá existenci rozptylu relaxačních dob. Vzhledem k frekvenčnímu rozsahu do 2 MHz (omezené přístrojovým vybavením) není celá část frekvencí zcela pokryta. Vzorek LBM 32 je charakterizován postupným poklesem dielektrických ztrát s klesající teplotou. U ostatních oligobutadiénů je to přesně naopak (nárůst dielektrických ztrát s klesající teplotou). Dále se u všech vzorků zvětšuje oblast dielektrické disperze s poklesem teploty, což dokazují hodnoty distribučních parametrů. Distribuční parametr  $\alpha$  je neměnný a jeho hodnota se u všech vzorků oligobutadiénů pohybuje kolem:  $\alpha \doteq 0,4$ , distribuční parametr  $\beta$  se s nižší teplotou snižuje a nabývá těchto hodnot:  $\beta_{LB3000} \doteq \beta_{LB5000} \doteq 0,49$  až  $0,34$ ,  $\beta_{LBH3000} \doteq 0,39$  až  $0,25$  a  $\beta_{LBM32} \doteq 0,84$  až  $0,74$ . Vlivem UV záření dielektrické ztráty u všech oligobutadiénů, kromě LBM 32, narůstají. Stejně tak se zvětšuje oblast dielektrické disperze. U vzorku LBM díky krátké expozici nejsou prokázány žádné změny hodnot dielektrických ztrát a dielektrické disperze. Naopak u vzorku LBH 3000 je patrný s rostoucí dobou expozice UV záření vzrůst intenzity relaxace:  $\Delta\varepsilon_{LBH3000} \doteq 0,100$  až  $0,215$ . Vzorek LBM 32 nemohl být vyhodnocen z důvodu krátké expozice a oligobutadiény LB 3000 a LB 5000 nenaznačují u intenzity relaxace výraznější změny spojené s dobou expozice UV záření z důvodu jejího kratšího trvání.

Co se týče vlastností vzorků v souvislosti s délkou řetězce, pak lze pozorovat u vzorku LB s rostoucí délkou řetězce snižování oblasti dielektrické disperze a míry dielektrických ztrát. Za pomoci matematického vyjádření dielektrických spekter  $\varepsilon'' = F(f)$  Havriliak-Negamiho funkcí lze znovu konstatovat, že s rostoucí délkou molekulového řetězce dochází k pozvolnějšímu nárůstu relaxačních dob, a také ke snižování hodnoty aktivační energie  $E_a$ .

Oligobutadiény bez koncových funkčních skupin LB 3000 a LB 5000 vykazují oproti oligobutadiénům s koncovými skupinami vyšší hodnotu relaxačních maxim i frekvenčních oblastí dielektrické disperze. Čím rozsáhlejší koncová skupina, tím větší intenzita relaxace a relaxační maxima, tzn. vzorek ukončený semi-esterovou skupinou spolu s kyselinou maleinovou (LBM 32) má největší relaxační maxima, oligobutadién LBH 3000 ukončený hydroxylovou skupinou střední a nejmenší vzorky bez funkčních skupin (LB 3000 a LB 5000). Je také patrný i prudší pokles relativní permitivity s rostoucí frekvencí při



rozsáhlejší koncové skupině. S delší dobou expozice UV záření výrazněji klesá frekvenční průběh relativní permitivity s rostoucí frekvencí.

Z teoretického rozboru lze říci, že u vzorků LBH 3000 a hlavně LBM 32 dochází k fotodegradaci, které se projeví síťováním. To je způsobeno přítomností funkčních skupin u těchto vzorků. Ty jsou schopny pohlcovat UV záření a šířit jeho energii po řetězci k dvojným vazbám  $C=C$  v základním polymerovém řetězci, které se štěpí na jednoduché vazby  $C-C$  za vzniku radikálů. Radikály na jednotlivých řetězcích se pak mezi sebou spojují a vznikne prostorová struktura (opticky viditelná změna kapalného stavu na pevný).

## Literatura

- [1] Agilent Technologies. *Operation and Service Manual: Agilent 16452A Liquid Test Fixture*. 3 edition, Japan: Agilent, c1994-2000, January 2000. Agilent Part No. 16452-90000.
- [2] Agilent Technologies. *Technical Support: E4980A Precision LCR Meter* [online]. 2000-2009, [cit. 2008-03-13]. Dostupné z: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/E4980-90070.pdf>
- [3] BAŘA, D. *Účinky klimatických činitelů na vlastnosti oligobutadiénů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Frk, Ph.D.
- [4] BAŘA, D. *Účinky UV záření na dielektrická spektra polymerních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 28 s.
- [5] BOLECHOVÁ, M. *Využití separačních metod s hmotnostní detekcí pro studium degradačních produktů nových polymerních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 105 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
- [6] ČAUČÍK, P., et al. *Prísady do plastov*. 1. vydání. Bratislava : Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, n.p., 1985. 488 s.
- [7] ČECH, V. Povrchové úpravy vláken pro polymerní kompozity. *MM Průmyslové spektrum. Technicko-ekonomický dvouměsíčník*, 2006, roč. 2006, č. 4, s. 66-68. ISSN: 1211-6653.
- [8] ČEJPA, C. Plasty se ideálně uplatňují ve stavebnictví. *Technický týdeník* [online]. 2009, 20/2009, [cit. 2011-01-21]. Dostupné z: <http://www.techtydenik.cz/detail.php?action=show&id=5943&mark=>
- [9] ČSN EN 60247. *Izolační kapaliny - měření relativní permitivity, dielektrického ztrátového činitele ( $\tan \delta$ ) a rezistivity při stejnosměrném napětí*. Praha: Český normalizační institut, 2005. 28 s.

- [10] ČSN EN 61620. *Insulating liquids - Determination of the dielectric dissipation factor by measurement of the conductance and capacitance - Test method*. Praha: Český normalizační institut, 1999. 60 s.
- [11] ČSN EN ISO 4628-1. *Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu: Část 1: Obecný úvod a systém klasifikace*. Praha: Český normalizační institut, 2004. 8 s.
- [12] ČSN EN ISO 4892-1. *Plastic - Methods of exposure to laboratory light sources: Part: General guidance*. Praha: Český normalizační institut, 2001. 28 s.
- [13] ČSN EN ISO 4892-3. *Plasty - metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 20 s.
- [14] ČSN IEC 250. *Doporučené postupy ke stanovení permitivity a ztrátového činitele elektroizolačních materiálů při průmyslových, akustických a rozhlasových kmitočtech včetně metrových vlnových délek*. Praha: Český normalizační institut, 1998. 32 s.
- [15] DAVIS, S. *SRI consulting* [online]. October 2009 [cit. 2011-01-19]. Butadiene. Dostupné z: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/444.0000/>
- [16] DOLEŽEL, B. *Odolnost plastů a pryží*. Vydání první. Praha: SNTL, 1981. 712 s.
- [17] DUCHÁČEK, V. *POLYMERY: VÝROBA, VLASTNOSTI, ZPRACOVÁNÍ, POUŽITÍ*. 1. dotisk 2000 vyd.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1995. 354 s. ISBN 80-7080-241-3.
- [18] EL-FAKHRI, S. Dielectric Properties of Butadiene Oligomers. In *ASR '2005: Seminar Instrument and Control*. Ostrava, 2005. s. 113-114.
- [19] FELDMAN, Y. *Department of Applied Physics: The Hebrew University of Jerusalem* [online]. [cit. 2011-03-15]. Dielectric Spectroscopy Laboratory. Dostupné z: <http://aph.huji.ac.il/people/Feldman/research.htm#Dielectric%20Relaxation%20in%20Complex%20Liquids%20at%20Mesoscale>
- [20] Greisinger electronic. *Operating Manual: GMH 3250*. V2.8. Regenstauf, Germany. 14 s.
- [21] HASSDENTEUFEL, J., et al. *Elektrotechnické materiály*. Bratislava: ALFA - vydavatelství technické a ekonomické literatury, 1978. 607 s. Číslo publikace 63-555-78.
- [22] HORÁLEK, J., et al. New Directions in UV Stabilization of Protective Paints and Substrates. *Chemické listy*. 2007, volume 101, issue 2 (February), s. 157-164.

- [23] HŮLA, R. Modifikované polymerové tmely nově v prodejním programu SCHÖNOX. *Stavebnictví a interiér*. 12.10.2005, 10/2005, s. 34-36.
- [24] Hydroxyl Terminated Polybutadiene Resins and Derivatives - Poly bd® and Krasol®. *Sartomer* [online]. 2007, [cit. 2010-03-03]. Dostupné z: [http://www.pu2pu.com/Uploads/Pu2Pu\\_Admin/Documents/Docs\\_Member/Vincent\\_200933\\_13238\\_3151.pdf](http://www.pu2pu.com/Uploads/Pu2Pu_Admin/Documents/Docs_Member/Vincent_200933_13238_3151.pdf)
- [25] *CHEMGAROO: ChemgaPedia* [online]. [cit. 2011-03-17]. Struktur von Poly(butadien) (BR). Dostupné z: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/polymere\\_werkstoff/elastomere/polydiene/polydien.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/polymere\\_werkstoff/elastomere/polydiene/polybutadien/struktur.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/elastomere/polydiene/polydien.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/elastomere/polydiene/polybutadien/struktur.vscml.html)
- [26] CHINN, H.; LÖCHNER, U.; KUMAMOTO, T. *SRI consulting* [online]. January 2010 [cit. 2011-01-19]. Polyurethane Elastomers. Dostupné z: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/525.6600/>
- [27] JIRÁK, J., et al. *Materiály a technická dokumentace: Materiály v elektrotechnice*. Brno: VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, [2003]. 127 s.
- [28] KAZELLE, J., et al. *Materiály a výrobní procesy*. Brno: VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, [2004]. 273 s.
- [29] KREMER, F.; SCHÖNHALS, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin: Springer, 2002. 729 s. ISBN 3-540-43407-0.
- [30] KUČEROVÁ, I. *Koroze materiálu pro restaurátory* [online]. Praha: 2006 [cit. 2010-03-06]. Mechanismy koroze polymerů, 21 s. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze\\_materialu\\_pro\\_restauratory/kadm/pdf/3\\_1.pdf](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_1.pdf)
- [31] KUČEROVÁ, I. *Koroze materiálu pro restaurátory* [online]. Praha: 2006 [cit. 2010-03-06]. Faktory způsobující korozi a degradaci polymerů, 8 s. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze\\_materialu\\_pro\\_restauratory/kadm/pdf/3\\_2.pdf](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_2.pdf)
- [32] KUDLÁČEK, I. *Degradační procesy I*. Vydání první. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1994. 171 s. ISBN 80-01-01098-8.

- [33] Labino - Compact UV. *Labino AB* [online]. 2007 [cit. 2009-02-02]. Dostupné z: <http://www.labino.com/pdf/Compact%20UV.pdf>
- [34] Laird TECHNOLOGIES. *Liquid - Air system (LA): LA-160-24-02*. Firemní literatura.
- [35] Liedermann, K. *Nedestruktivní diagnostika a fyzika dielektrik: část Dielektrika*. Brno: VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav fyziky. 60 s.
- [36] Liedermann, K.; Holcman, V. *Dielektrická relaxační spektroskopie*, [prezentace]. Brno: Ústav fyziky, FEKT, VUT. 69 s.
- [37] Liquid Polybutadienes KRASOL And Their Use in Polyurethanes: Manual for Customers. *Kaučuk a.s.* Kralupy nad Vltavou. 30 s.
- [38] Mascot. *Produktinformation Mascot 8921: AC/DC SWITCH MODE POWER SUPPLIES*. 2002-05-06. 2 s.
- [39] Medingen. *User Manual: Termostat C20*. Dresden, Germany. 19 s.
- [40] MENTLÍK, V. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-6.
- [41] MERGOS, J. A., et al. The effect of accelerated UV-ageing on the dielectric properties of PVC, PTFE and HDPE. In *Solid Dielectrics (ICSD): 2010 10th IEEE International Conference*. 2010.
- [42] Messe Düsseldorf. *Euroexpo* [online]. 4. 11. 2010 [cit. 2011-01-22]. Veletrh K 2010 Düsseldorf poskytl silné impulsy pro další růst plastikářského a kaučukářského průmyslu. Dostupné z: <http://www.euroexpo.cz/2-100543-veletrh-k-2010-dusseldorf-poskytl-silne-impulsy-pr>
- [43] MICHLÍČEK, P. *Vliv plnění nanočásticemi na dielektrické vlastnosti elektroizolačních laků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 62 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Helena Polsterová, CSc.
- [44] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *POLYMERY: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd.: Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [45] ORMONDE, E. V. *SRI consulting* [online]. June 2010 [cit. 2011-01-19]. Polybutadiene Elastomes. Dostupné z: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/525.3000/>
- [46] PALAI-DANY, T. *Dielektrická spektroskopie karboxymethylcelulózy v časové oblasti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 140 s. Vedoucí disertační práce Doc. Ing. Karel Liedermann, CSc.

- [47] PAN, J.; CHEN, Y. Oxidative degradation of Bisphenol A (BPA) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. In *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE): 4th International Conference*. 2010.
- [48] PODJUKLOVÁ, J., et al. Vývojové trendy v použití ochranných povlaků. *Nanocon* [online]. 2009, [cit. 2011-01-22]. Dostupné z: <http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/089.pdf>
- [49] PRATT, G. J.; SMITH, M. J. A. Further Applications of Dielectric Relaxation Spectroscopy. In *11th International Symposium on Electrets*. [s.l.] : [vl.n.], 2002. s. 243-246. ISBN 0-7803-7560-2.
- [50] *Přístroje pro úpravu a výdej pitné vody* [online]. 2008 [cit. 2010-08-13]. UV záření. Dostupný z WWW: <<http://www.h2o-logic.cz/technicke-aspekty/uv-zareni.html>>.
- [51] RAAB, M.; KOTEK, J. Quo vadete, polymery?. *Vesmír*. Březen 2009, ročník 88, číslo 3, s. 186-189.
- [52] RAIS, D., et al. Photo-orientation in Azobenzene Containing Polybutadiene based Polymer. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. June 2005, Vol 7, No. 3, s. 1371-1375.
- [53] SPLÍTKOVÁ, J. Budoucnost, která nás možná nemine. *Třetí pól*. Říjen 2006, ročník 6, 4/2006, s. 4-5.
- [54] *SRI consulting* [online]. January 2010 [cit. 2011-01-19]. Butadiene. Dostupné z: <http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/butadiene/>
- [55] STRÁNÍK, R. *DIELECTRIC SPEKTRA OF OLIGOHYDROXYBUTADIENE* [online]. 2003 [cit. 2010-02-13]. 8 s. VUT, FEEC. Vedoucí oborové práce Dr. Karel Liedermann. Dostupné z: [http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2003/fsbornik/99-CD/01-Bc/06-Microelectronics\\_and\\_Technology/01-stranik\\_rostislav.pdf](http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2003/fsbornik/99-CD/01-Bc/06-Microelectronics_and_Technology/01-stranik_rostislav.pdf)
- [56] SYNTHOS Kralupy a.s., Kralupy nad Vltavou, Česká republika. Firemní literatura Synthos. 19 s.
- [57] ŠKRANC, P. *Analýza dielektrických spekter kapalných oligobutadiénů*. Brno, 2007. 71 s. VUT, FEEC. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Frk, Ph.D.
- [58] ŠVORČÍK, V. *Polymery „stručně“* [online]. [cit. 2010-10-14]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>

- [59] TESYDO. Zásady volby materiálu.[online]. 01. 06. 2010, [cit. 2011-01-20]. Dostupné z: <http://tesydo.cz/dokumenty/technicke-informace/zasady-volby-materialu.doc>
- [60] TOBIÁŠOVÁ, T. *Studium průniku vybraných degradačních produktů syntetických polymerů do životního prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 74 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
- [61] TOCHÁČEK, J. Akcelerované stárnutí v Q-Sun : relativně nejmladší způsob hodnocení stability polymeru. *Plasty a Kaučuk*. 2008, 9-10, s. 268-271.
- [62] TOCHÁČEK, J. Degradace polymerů UV-zářením a jejich hodnocení. *Plasty a Kaučuk*. 2000, 7, s. 201 - 204.
- [63] U.S. Global Change research Information Office [online]. 1998 [cit. 2010-02-13]. UV damage to Polymers. Dostupné z: <http://www.gcrio.org/UNEP1998/UNEP98p62.html>
- [64] VEJRAŽKOVÁ, I. *Imaterialy* [online]. 27. 5. 2008 [cit. 2011-01-21]. Plasty pro stavebnictví a architekturu 7 - Polymerní vláknové kompozity. Dostupné z: <http://www.imaterialy.cz/Materialy/Plasty-pro-stavebnictvi-aarchitekturu-7-Polymerni-vlaknove-kompozity.html>
- [65] Vemer. *Installation and User Manual: Thermoregulators EVCR*. 43s.
- [66] VESELÝ, P.; BEZKOČKA, K. Pojiva na bázi polysiloxanů pro tepelně odolné nátěrové hmoty. *Povrchové úpravy*. 2008, 3/2008.
- [67] VOJTEK, V. *Studium vlivu vícefaktorového namáhání na dielektrická spektra izolačních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 84 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Frk, Ph.D.
- [68] VÝCHOPŇOVÁ, J., et al. Vývoj struktury  $\alpha$ - a  $\beta$ - polypropylenu během fotodegradace. *Plasty a Kaučuk*. 2006, ročník. 43, číslo 11-12, s. 6-11.
- [69] YOUN, B-H.; HUH, CH-S. Surface Degradation of HTV Silicone Rubber and EPDM Used for Outdoor Insulators under Accelerated Ultraviolet Weathering Condition. In *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. October 2005. s. 1015-1024.

## Seznam použitých zkratek

ABS	Akrylonitril-Butadién-Styren
AL, LA	systém: vzduch - kapalina, kapalina - vzduch
BPA	bisfenol A
DRS	dielektrická relaxační spektroskopie
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
DUV	hluboké ultrafialové záření
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
EPDM	Etylen-Propylen-Dien-Monomer
ERS	elektrická relaxační spektroskopie
GCH	plynová chromatografie
H-N	Havriliak-Negami
HDPE	vysokohustotní polyetylen
HTV	silikonová guma vulkanizovaná při vysoké teplotě
NMR	nukleární magnetická rezonance
NUV	blízké ultrafialové záření
PET	polyethylentereftalát
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluoretylen
PVC	polyvinylchlorid
PVC-U	neměkčený polyvinylchlorid
Q.U.V.	Q.U.V. tester, přístroj akcelerovaného stárnutí
Q-Sun	Q-Sun tester, přístroj akcelerovaného stárnutí
SB	Styren-Butadién
SBR	styren butadiénová guma
UV	ultrafialové
UVA	dlouhovlnné ultrafialové záření
UVB	středněvlnné ultrafialové záření
UVC	krátkovlnné ultrafialové záření
W-O-M	Weather-Ometer, přístroj akcelerovaného stárnutí
XDA	rentgenová difrakční analýza
XPS	extrudovaný polystyren
XUV	extrémní ultrafialové záření



## Seznam použitých symbolů

$C_0, C_x$	[F]	geometrická kapacita, kapacita kondenzátoru
$\vec{D}$	[C m <sup>-2</sup> ]	elektrická indukce
$E$	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	energie
$\vec{E}$	[V m <sup>-1</sup> ]	intenzita elektrického pole
$E_a$	[J mol <sup>-1</sup> ]	aktivační energie
$E_e$	[W m <sup>-2</sup> ]	ozáření
$E_h$	[Wm <sup>-2</sup> m <sup>-1</sup> ]	energetická hustota
$\vec{E}_{lok}$	[V m <sup>-1</sup> ]	intenzita lokálního elektrického pole
$\vec{E}_0$	[V m <sup>-1</sup> ]	intenzita elektrického pole mezi deskami kondenzátoru ve vakuu
$f$	[Hz]	frekvence
$k$	[J K <sup>-1</sup> ]	Boltzmannova konstanta (1,3807 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> )
$n$	[m <sup>-3</sup> ]	koncentrace částic
$\vec{P}$	[C m <sup>-2</sup> ]	polarizace
$T$	[K]	termodynamická teplota
$T_a, T_0$	[K]	aktivační teplota, Vogelova teplota
$tg \delta$	[-]	ztrátový činitel
$Z^*$	[Ω]	komplexní impedance
$\alpha$	[F m <sup>2</sup> ], [-]	polarizovatelnost, koeficient funkce rozdělení relaxačních dob
$\beta$	[-]	koeficient funkce rozdělení relaxačních dob
$\gamma$	[eV]	záření gama
$\delta$	[rad]	ztrátový úhel
$\varepsilon_0$	[F m <sup>-1</sup> ]	absolutní permitivita vakua (8,8542 10 <sup>-12</sup> F m <sup>-1</sup> )
$\varepsilon^*$	[-]	komplexní permitivita
$\varepsilon_r, \varepsilon'$	[-]	relativní permitivita, reálná složka komplexní permitivity
$\varepsilon''$	[-]	imaginární složka komplexní permitivity (ztrátové číslo)
$\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$	[-]	statická relativní permitivita, optická relativní permitivita
$\Delta\varepsilon$	[-]	intenzita relaxace
$\vartheta$	[°C]	teplota
$\kappa$	[-]	dielektrická susceptibilita
$\lambda$	[m]	vlnová délka
$\vec{\mu}_i$	[C m]	indukovaný dipólový moment
$\pi$	[-]	Ludolfovo číslo (3,1415)
$\sigma^*$	[S m <sup>-1</sup> ]	komplexní konduktivita
$\tau$	[s]	relaxační doba
$\tau_0$	[s]	nejpravděpodobnější doba relaxace
$\Phi$	[-]	kvantový výtěžek
$\omega$	[rad]	úhlová frekvence

## Seznam použitých obrázků

Obr. 1 Světová spotřeba polyuretanu a její procentuální podíl na trhu [26].....	7
Obr. 2 Světová spotřeba butadiénu a její procentuální podíl na trhu [15].....	8
Obr. 3 Světové spotřeby butadiénu podle konečného použití (rok 2010) a její procentuální podíl na trhu [54].....	8
Obr. 4 Rozdělení polarizačních mechanismů [40].....	20
Obr. 5 Cole - Coleho kruhový diagram Debyeova průběhu .....	23
Obr. 6 Vektorový diagram elektrické indukce $D$ a komplexní permitivity $\varepsilon^*$ .....	24
Obr. 7 Náhradní obvod kondenzátoru se ztrátovým dielektrikem a jeho fázorový diagram [14].....	25
Obr. 8 Závislost složek komplexní permitivity na úhlové frekvenci a) pro jednu relaxační dobu .....	28
b) pro distribuci relaxačních dob .....	28
Obr. 9 Coleho-Coleho kruhový diagram s distribucí relaxačních dob (se středem pod osou) .....	29
Obr. 10 Coleův-Davidsonův diagram s jedním distribučním parametrem.....	29
Obr. 11 Havriliakovo-Negamiho rozdělení .....	30
Obr. 12 Vliv koeficientů $\alpha$ a $\beta$ na průběhy relativní permitivity a ztrátového čísla [29] .....	30
Obr. 13 Příklad klasifikace relaxačních mechanismů [35].....	31
Obr. 14 Relaxační mapa [36].....	32
Obr. 15 Příklad třírozměrných diagramů relativní permitivity $\varepsilon'$ a ztrátového čísla $\varepsilon''$ v závislostech na teplotě $\vartheta$ a frekvenci $f$ pro porézní sklo [19].....	33
Obr. 16 Spektrum záření se zaměřením na UV záření .....	39
Obr. 17 Zjednodušené schéma štěpící a síťovací reakce; R je funkční skupina, nebo postraní řetězec.....	43
Obr. 18 Fotodegradace urethanové vazby [5].....	44
Obr. 19 Foto-Friesův přesmyk [60] .....	45
Obr. 20 Reakce makroradikálu a hydroxyradikálu [5].....	45
Obr. 21 Příklad zkušebního systému navrženého pro kapaliny s nízkými dielektrickými ztrátami [14].....	52
Obr. 22 Možné mikrostruktury Poly(butadienu) [25] .....	59
Obr. 23 Konstrukční vzorec a chemická struktura oligobutadiénu KRASOL LB.....	61
Obr. 24 Konstrukční vzorec a chemická struktura oligobutadiénu KRASOL LBH .....	62
Obr. 25 Konstrukční vzorec a chemická struktura oligobutadiénu KRASOL LBM .....	64
Obr. 26 Bloková a fotografická vizualizace pracoviště stárnutí .....	65
Obr. 27 Tvary světelných paprsků UV lampy LABINO UV [33] .....	66
Obr. 28 Spektra záření UV lampy a slunce .....	67
Obr. 29 Vizualizace předchozího měřicího pracoviště, včetně popisu jednotlivých propojení .....	69
Obr. 30 Nastavený program regulátoru [65] .....	70
Obr. 31 Vizualizace tepelné komory.....	72
Obr. 32 Vizualizace současného měřicího pracoviště s popisem vzájemného propojení jednotlivých zařízení .....	73

Obr. 33 Závislost doby chlazení na teplotě .....	74
Obr. 34 Měřicí systém Agilent 16452A .....	76
Obr. 35 Uživatelsky nakonfigurované prostředí programu Vee Pro.....	77
Obr. 36 Frekvenční závislost reálné složky $\varepsilon'$ komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LB 3000, <b>b)</b> KRASOL LB 5000 .....	83
Obr. 37 Frekvenční závislost reálné složky $\varepsilon'$ komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LBH 3000, <b>b)</b> KRASOL LBM 32.....	84
Obr. 38 Frekvenční závislost imaginární složky $\varepsilon''$ komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LB 3000, <b>b)</b> KRASOL LB 5000 .....	85
Obr. 39 Frekvenční závislost imaginární složky $\varepsilon''$ komplexní permitivity s parametrem teploty měření před UV expozicí pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LBH 3000, <b>b)</b> KRASOL LBM 32 .....	86
Obr. 40 Frekvenční závislost reálné složky $\varepsilon'$ komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LB 3000, <b>b)</b> KRASOL LB 5000.....	87
Obr. 41 Frekvenční závislost reálné složky $\varepsilon'$ komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LBH 3000, <b>b)</b> KRASOL LBM 32 ....	88
Obr. 42 Frekvenční závislost imaginární složky $\varepsilon''$ komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LB 3000, <b>b)</b> KRASOL LB 5000 .....	89
Obr. 43 Frekvenční závislost imaginární složky $\varepsilon''$ komplexní permitivity s parametrem doby expozice UV záření při teplotě - 10 °C pro vzorky: <b>a)</b> KRASOL LBH 3000, <b>b)</b> KRASOL LBM 32 .....	90
Obr. 44 Trojrozměrné diagramy (s různým měřítkem) vyjadřující závislost $\varepsilon'' = F(g, f)$ pro vzorky před UV expozicí: <b>a)</b> KRASOL LB 3000, <b>b)</b> KRASOL LB 5000, <b>c)</b> KRASOL LBH 3000, <b>d)</b> KRASOL LBM 32.....	91
Obr. 45 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost $\varepsilon'' = F(g, f)$ v průběhu různé doby expozice UV záření: <b>a)</b> výchozí stav, <b>b)</b> 210 hodin, <b>c)</b> 350 hodin, <b>d)</b> 540 hodin.....	92
Obr. 46 Cole – Coleho diagram $\varepsilon'' = F(\varepsilon')$ před UV expozicí při teplotě - 10 °C pro vzorky: <b>a)</b> LB 3000, LB 5000 a LBH 3000, <b>b)</b> LBM 32 .....	94
Obr. 47 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: Cole – Coleho diagram $\varepsilon'' = F(\varepsilon')$ při teplotě - 10 °C s parametrem doby UV expozice .....	95
Obr. 48 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: frekvenční závislost imaginární složky $\varepsilon''$ komplexní permitivity s parametrem teploty vzorku v průběhu různé doby expozice UV záření: <b>a)</b> výchozí stav, <b>b)</b> 540 hodin.....	96
Obr. 49 Ukázka fitování závislosti $\varepsilon'' = F(f)$ vzorku LB 3000 před UV expozicí při teplotě: <b>a)</b> - 10 °C, <b>b)</b> - 25 °C.....	97
Obr. 50 Závislost $\ln \tau_0 = F(1000 \cdot T^{-1})$ : <b>a)</b> všech vzorků před UV expozicí, <b>b)</b> vzorku LBH 3000 s parametrem doby UV expozice .....	99

## Seznam použitých tabulek

Tab. 1 Rozdělení ultrafialového záření .....	39
Tab. 2 Vlnové délky záření vyvolávající destrukci polymerů [16].....	40
Tab. 3 Energie vybraných vazeb [16] .....	41
Tab. 4 Kvantové výtěžky pro vybrané polymery [32] .....	42
Tab. 5 Druhy přísad podle efektu .....	48
Tab. 6 Odraz slunečního záření o různé vlnové délce u různých druhů pigmentu (v %) [44] .....	48
Tab. 7 Propustnost záření různých vlnových délek různě pigmentovaných materiálů tloušťky 1 $\mu\text{m}$ (v %) [44].....	49
Tab. 8 Srovnání účinku kombinace pigmentů se světelným stabilizátorem [44] .....	50
Tab. 9 Klasifikace intenzity změn [11] .....	58
Tab. 10 Typické vlastnosti oligobutadiénu KRASOL LB [56] .....	61
Tab. 11 Typické vlastnosti oligobutadiénu KRASOL LBH [37] .....	62
Tab. 12 Typické vlastnosti oligobutadiénu KRASOL LBM [56].....	63
Tab. 13 Seznam a teplotní rozsah použití kapalin pro kryostat KT40 [39].....	73
Tab. 14 Parametry H-N rozdělení a aktivační energie vzorku KRASOL LBH 3000 před ozářením .....	98
Tab. 15 Parametry H-N rozdělení a aktivační energie vzorku KRASOL LBH 3000 po expozici UV záření 540 h .....	98

## Přílohy

### Příloha 1: Tepelná komora

Obr. P1 Popis jednotlivých částí tepelné komory

### Příloha 2: Měřicí systém Agilent 16452A

Obr. P2 Popis měřicího systému Agilent 16452A

### Příloha 3: Pracoviště

Obr. P3 Vizualizace pracoviště

### Příloha 4: Doplnující trojrozměrné grafické závislosti

Obr. P4 Oligobutadién KRASOL LB 3000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\mathcal{G}, f)$  v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 70 hodin, **c)** 140 hodin, **d)** 210 hodin

Obr. P5 Oligobutadién KRASOL LB 5000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\mathcal{G}, f)$  v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 70 hodin, **c)** 140 hodin, **d)** 210 hodin

Obr. P6 Oligobutadién KRASOL LBM 32: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\mathcal{G}, f)$  v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 12 hodin, **c)** 22 hodin, **d)** 34 hodin

Obr. P7 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\mathcal{G}, f)$  při vystavení různým expozičním činitelům: **a)** výchozí stav, **b)** 5 měsíců přírodního stárnutí (Brno), **c)** 350 hodin UV expozice lampou se střední fokusací, **d)** 350 hodin UV expozice lampou s bodovou fokusací

### Příloha 5: Šablona fitování

Obr. P8 Ukázka šablony fitování v MS Office Excel

**Příloha 6:** Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním

Tab. P1 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LB 3000

Tab. P2 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LB 5000

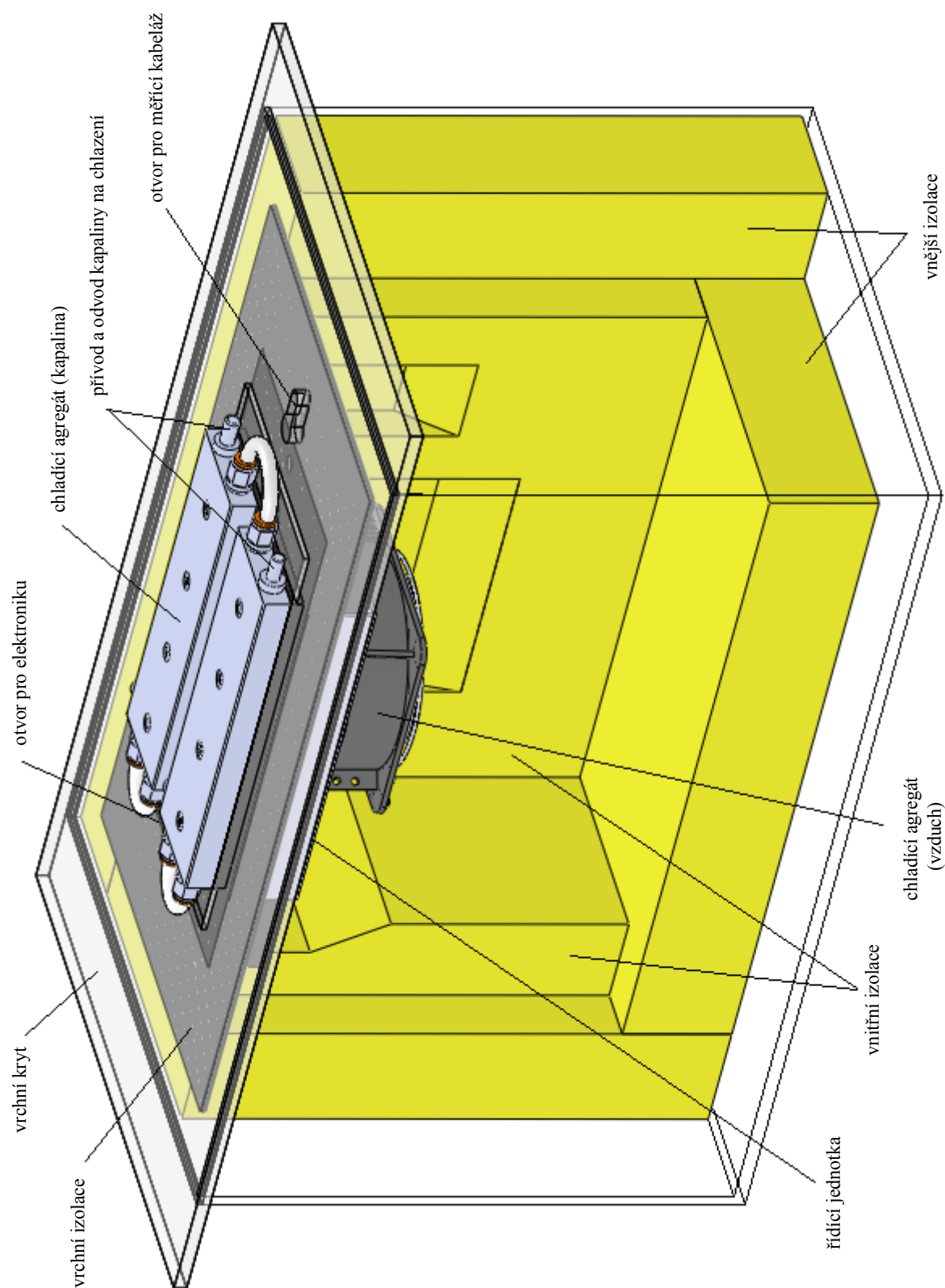
Tab. P3 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LBH 3000

Tab. P4 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LBM 32

**Příloha 7:** Vzorky

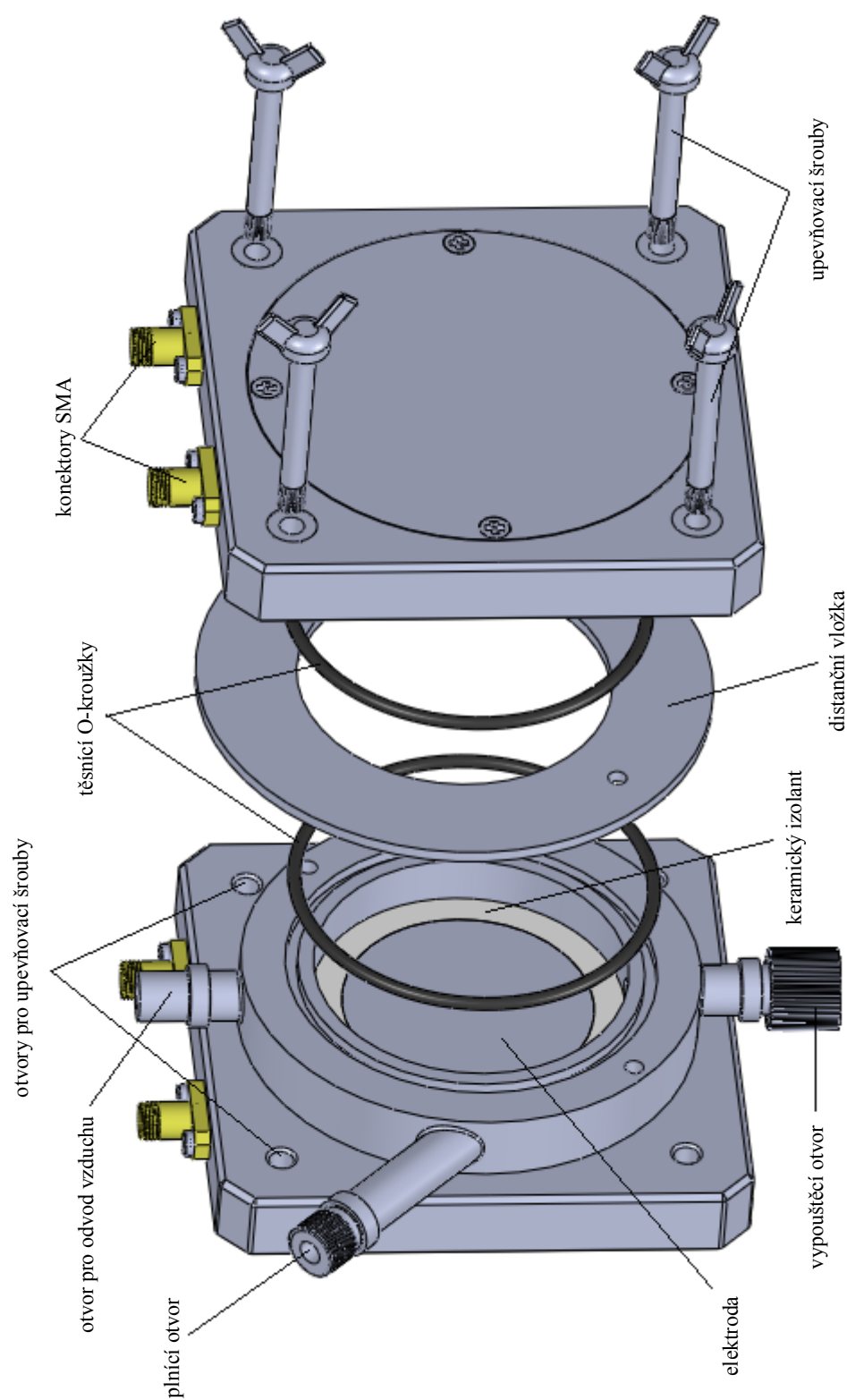
Obr. P9 Vizuální změny na vzorcích: **a)** LBH 3000 / 350 h, **b)** LBH 3000 / 540 h, **c)** LBM 32 / 0 h, **d)** LBM 32 / 34 h

## Příloha 1



Obr. P1 Popis jednotlivých částí tepelné komory

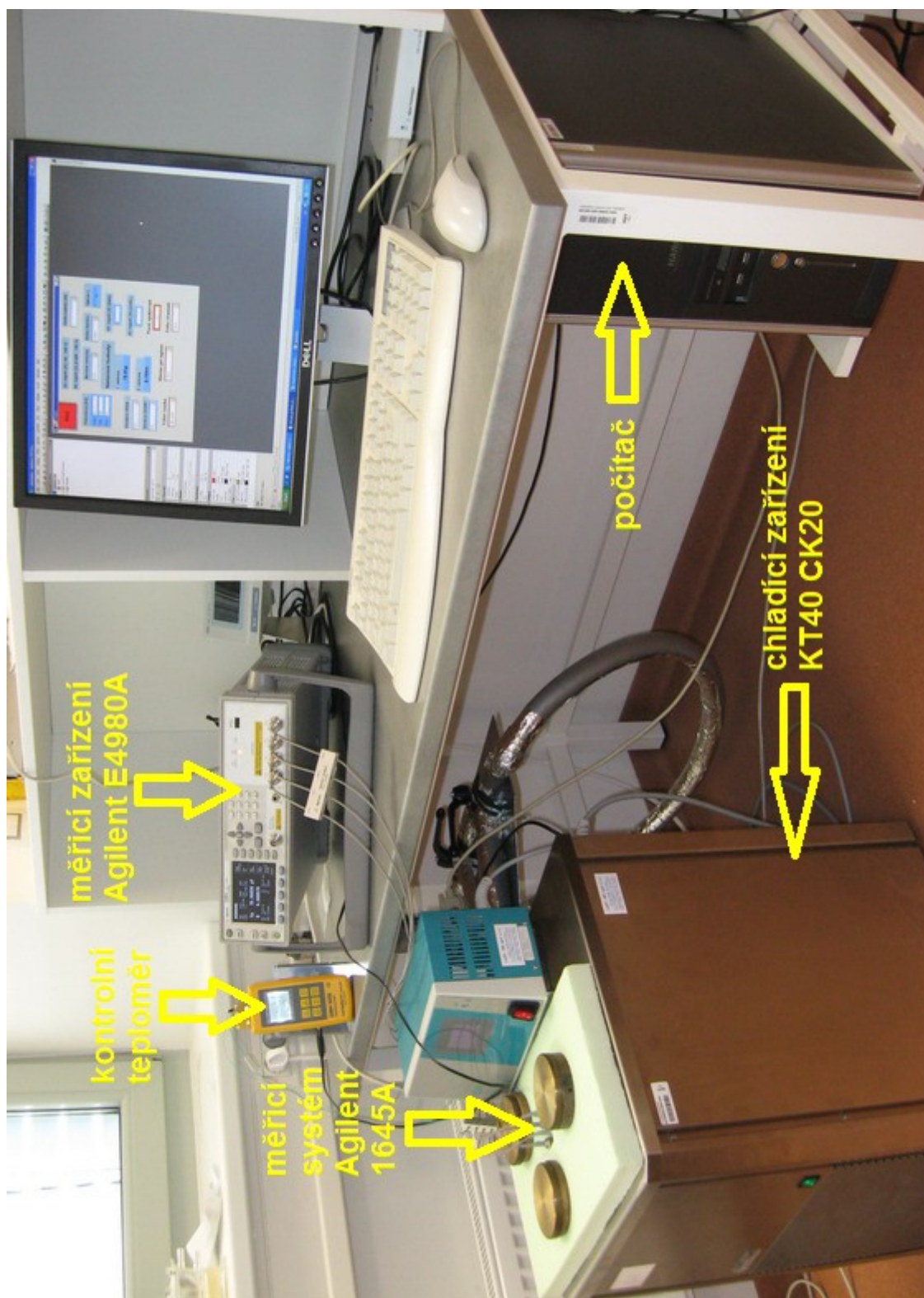
## Příloha 2



Obr. P2 Popis měřicího systému Agilent 16452A

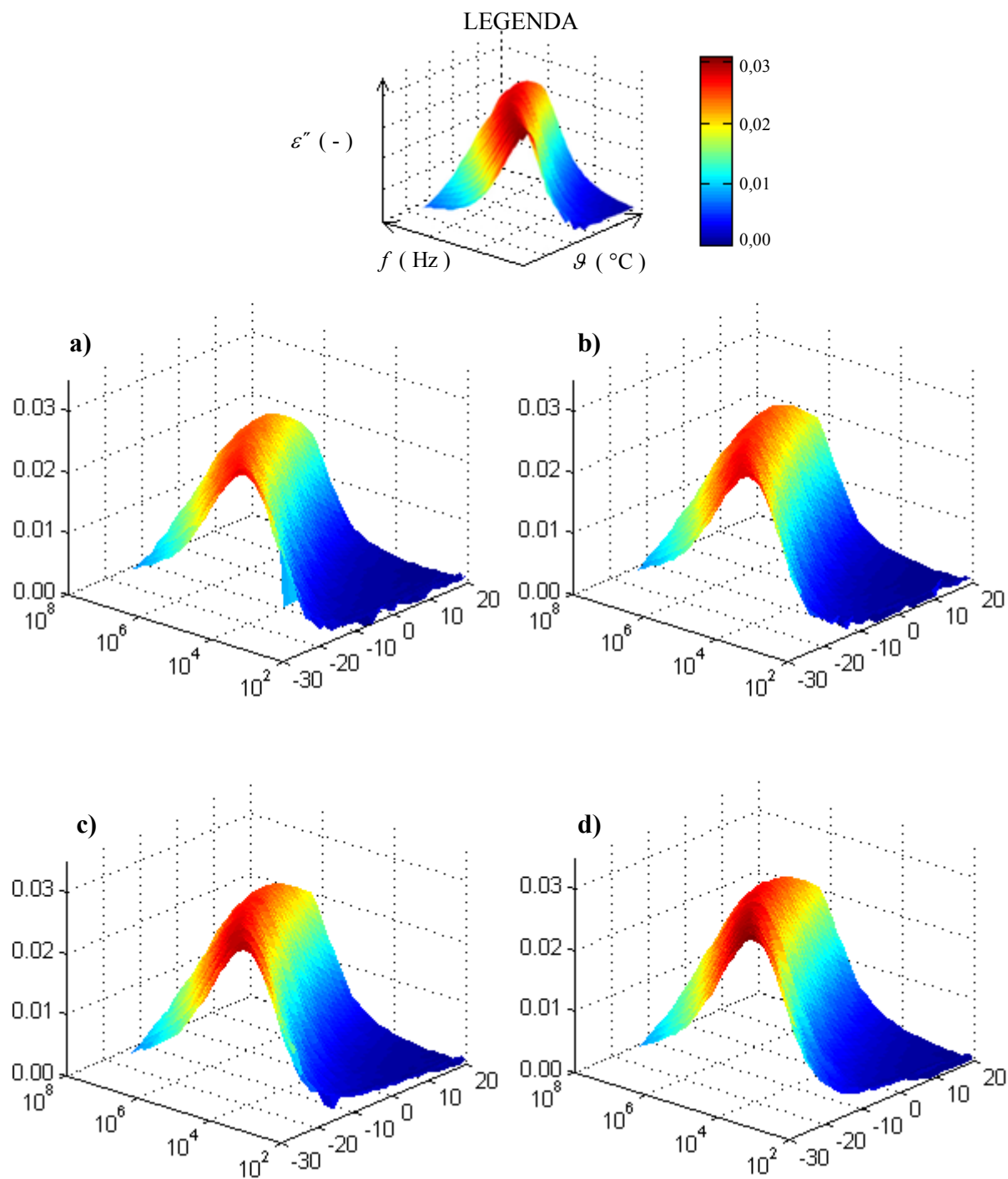


### Příloha 3

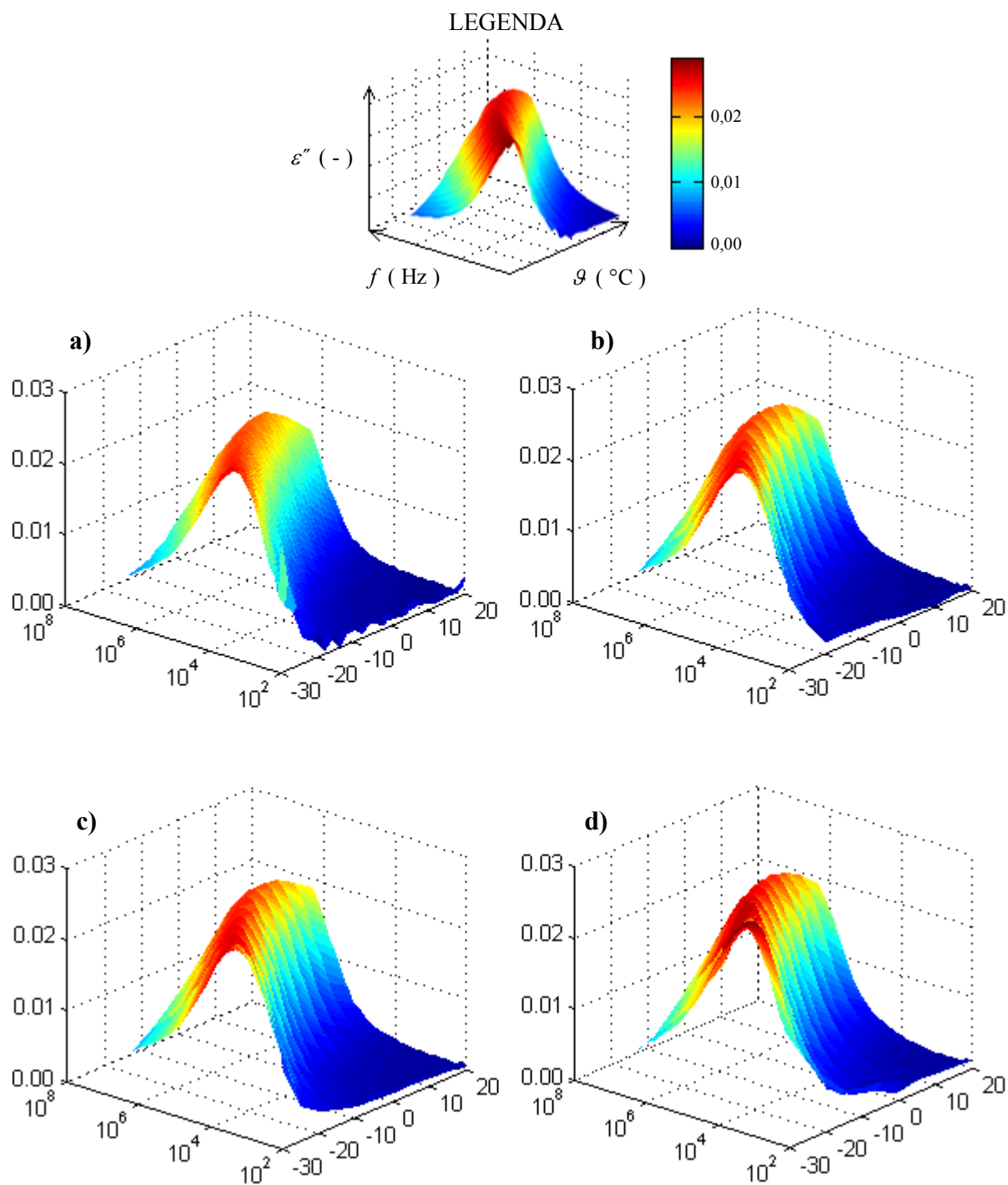


Obr. P3 Vizualizace pracoviště

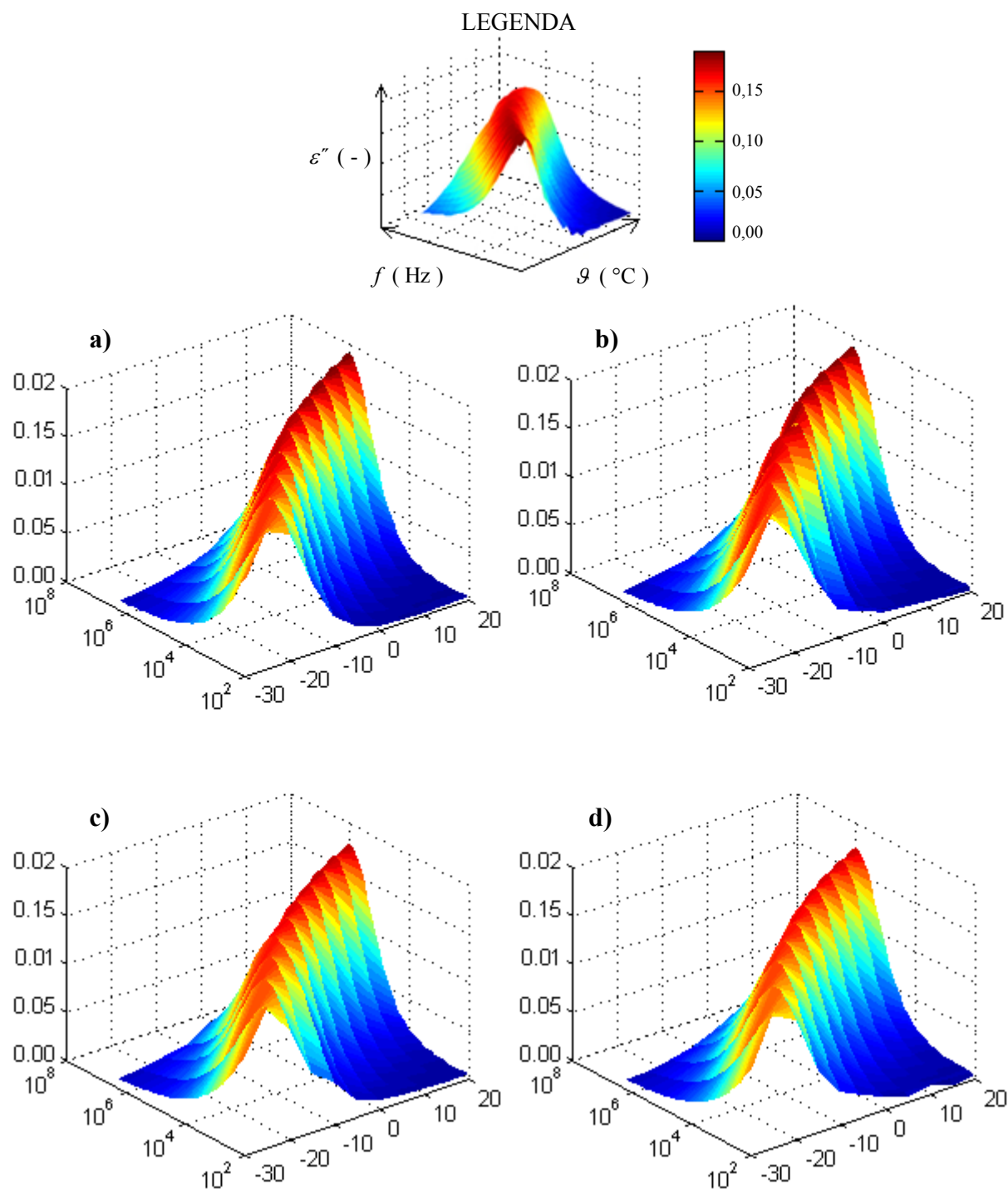
## Příloha 4



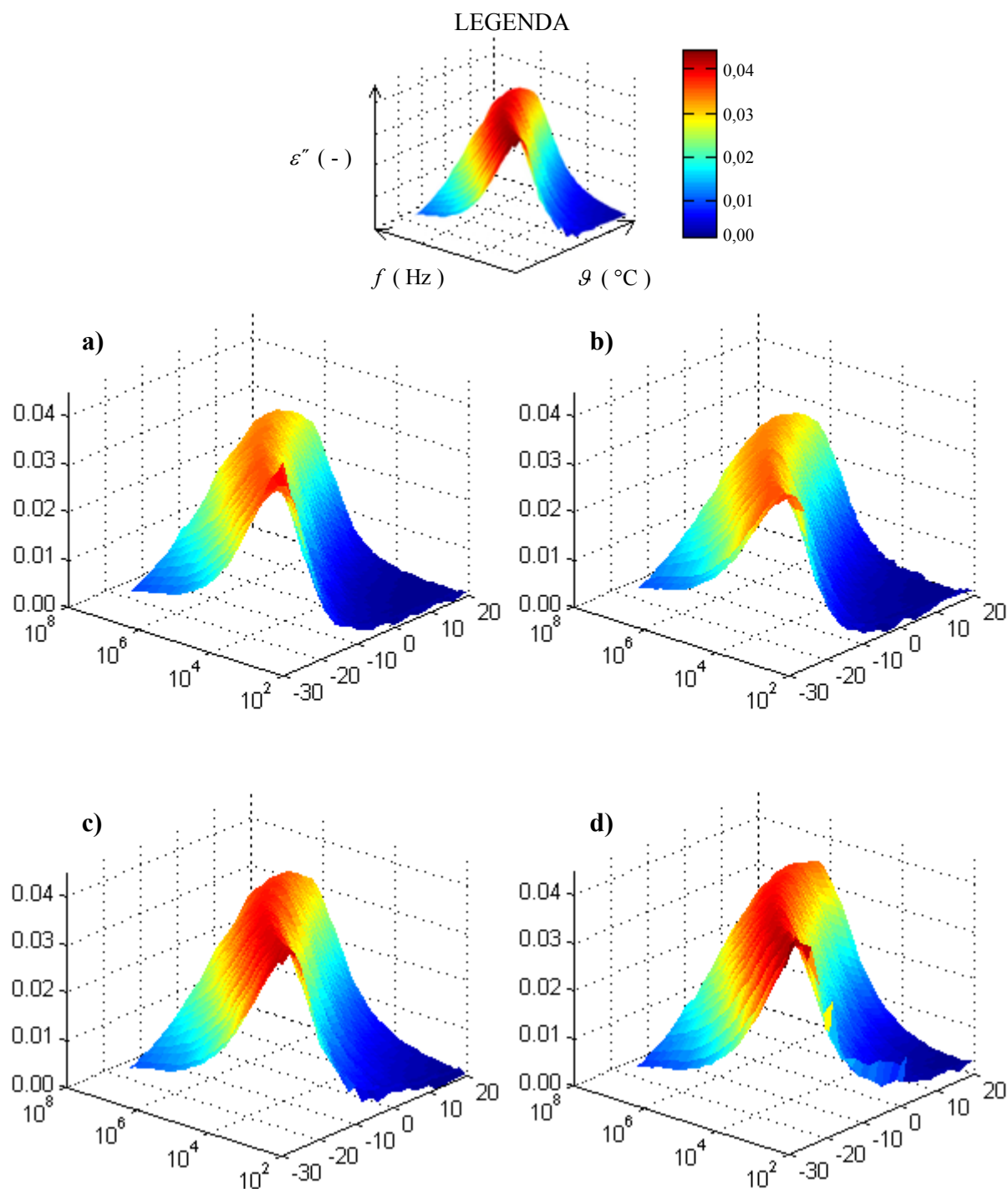
Obr. P4 Oligobutadién KRASOL LB 3000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(g, f)$  v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 70 hodin, **c)** 140 hodin, **d)** 210 hodin



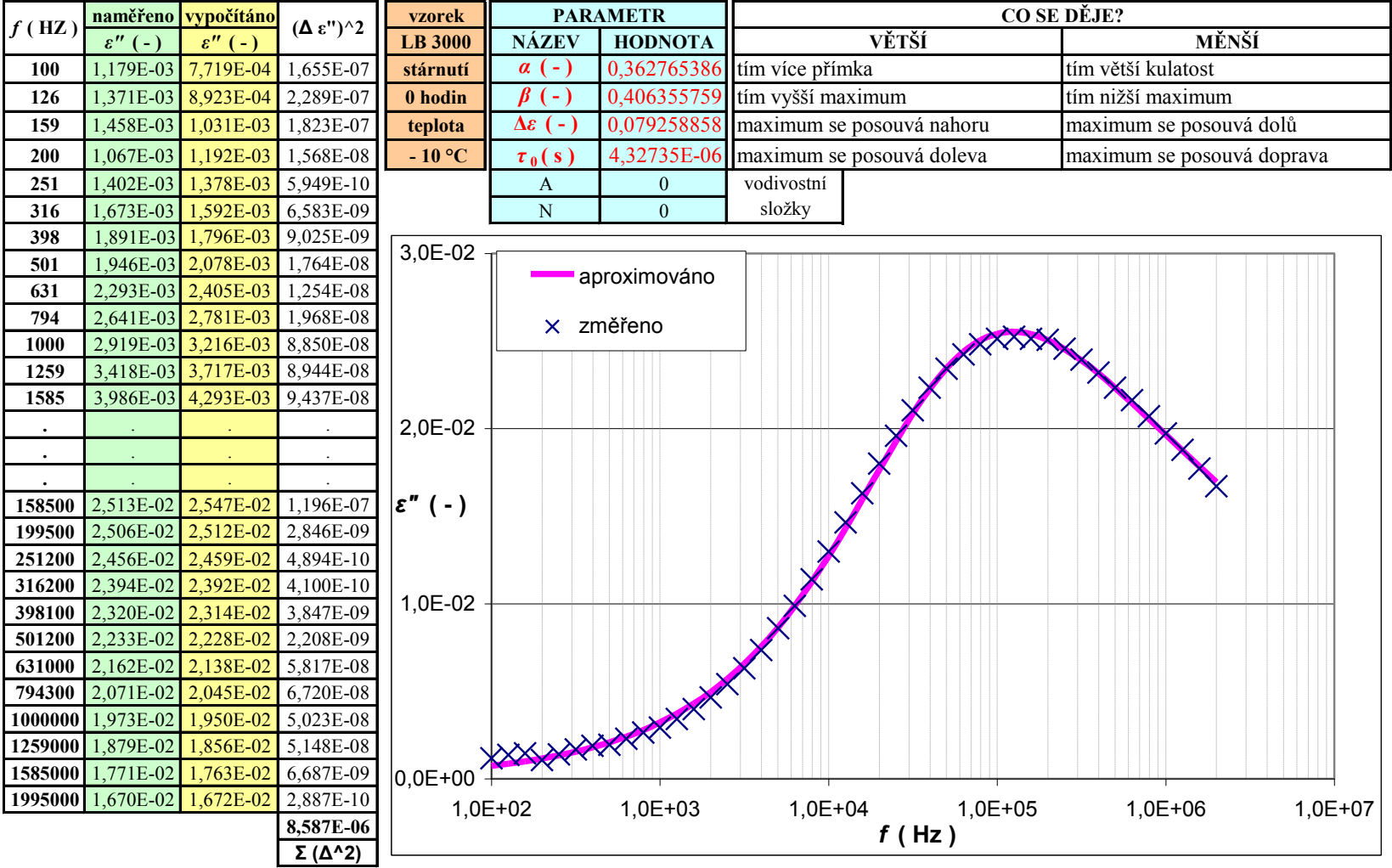
Obr. P5 Oligobutadién KRASOL LB 5000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\theta, f)$  v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 70 hodin, **c)** 140 hodin, **d)** 210 hodin



Obr. P6 Oligobutadién KRASOL LBM 32: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\theta, f)$  v průběhu různé doby expozice UV záření: **a)** výchozí stav, **b)** 12 hodin, **c)** 22 hodin, **d)** 34 hodin



Obr. P7 Oligobutadién KRASOL LBH 3000: trojrozměrné diagramy vyjadřující závislost  $\varepsilon'' = F(\theta, f)$  při vystavení různým expozičním činitelům: **a)** výchozí stav, **b)** 5 měsíců přírodního stárnutí (Brno), **c)** 350 hodin UV expozice lampou se střední fokusací, **d)** 350 hodin UV expozice lampou s bodovou fokusací



Obr. P8 Ukázka šablony fitování v MS Office Excel

## Příloha 6

Tab. P1 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LB 3000

LB 3000 / 0 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,36	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35
$\beta$ (-)	0,45	0,43	0,42	0,41	0,41	0,38	0,37	0,37	0,35
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,13	0,13	0,13	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,52E-02	7,02E-02	7,37E-02	7,62E-02	7,93E-02	8,38E-02	8,75E-02	8,93E-02	9,69E-02
$\tau_0$ (s)	1,95E-07	3,60E-07	7,73E-07	1,75E-06	4,33E-06	1,20E-05	4,23E-05	1,76E-04	6,40E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	117								
LB 3000 / 34 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,35	0,35	0,36	0,35	0,35	0,35	0,36	0,35
$\beta$ (-)	0,44	0,43	0,42	0,41	0,40	0,38	0,37	0,34	0,33
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,68E-02	7,16E-02	7,55E-02	7,80E-02	8,10E-02	8,45E-02	8,79E-02	9,17E-02	9,79E-02
$\tau_0$ (s)	1,91E-07	3,50E-07	6,95E-07	1,66E-06	4,53E-06	1,17E-05	2,99E-05	1,20E-04	4,37E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	111								
LB 3000 / 70 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36	0,34	0,34	0,35
$\beta$ (-)	0,49	0,45	0,43	0,42	0,40	0,40	0,37	0,36	0,34
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,17	0,17	0,16	0,15	0,15	0,14	0,13	0,12	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,45E-02	7,15E-02	7,55E-02	7,88E-02	8,21E-02	8,45E-02	8,98E-02	9,33E-02	9,83E-02
$\tau_0$ (s)	2,14E-07	5,14E-07	7,14E-07	2,32E-06	4,09E-06	1,54E-05	3,86E-05	1,92E-04	4,62E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	112								
LB 3000 / 140 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,35	0,35	0,36	0,35	0,35	0,34	0,35	0,35
$\beta$ (-)	0,48	0,46	0,44	0,43	0,42	0,40	0,39	0,38	0,36
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,17	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,77E-02	7,37E-02	7,77E-02	7,97E-02	8,30E-02	8,87E-02	9,23E-02	9,57E-02	9,80E-02
$\tau_0$ (s)	2,11E-07	4,11E-07	8,31E-07	1,90E-06	4,10E-06	1,31E-05	4,70E-05	2,13E-04	6,07E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	116								
LB 3000 / 210 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34	0,35	0,36
$\beta$ (-)	0,51	0,49	0,46	0,45	0,44	0,43	0,43	0,41	0,39
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,18	0,18	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,66E-02	7,21E-02	7,82E-02	8,27E-02	8,41E-02	8,62E-02	9,20E-02	9,52E-02	9,96E-02
$\tau_0$ (s)	2,01E-07	4,13E-07	7,93E-07	1,83E-06	1,90E-06	1,32E-05	3,65E-05	1,43E-04	7,20E-04



Tab. P2 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LB 5000

LB 5000 / 0 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,34	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,33	0,35	0,35
$\beta$ (-)	0,47	0,45	0,44	0,42	0,40	0,39	0,38	0,36	0,35
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	5,91E-02	6,35E-02	6,65E-02	7,01E-02	7,35E-02	7,65E-02	7,88E-02	8,26E-02	9,11E-02
$\tau_0$ (s)	1,83E-07	3,65E-07	6,51E-07	1,21E-06	2,92E-06	1,12E-05	3,41E-05	1,10E-04	3,12E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	109								
LB 5000 / 34 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34	0,35	0,36	0,35
$\beta$ (-)	0,46	0,44	0,43	0,42	0,41	0,40	0,38	0,36	0,34
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,00E-02	6,43E-02	6,74E-02	7,04E-02	7,28E-02	7,62E-02	7,89E-02	8,25E-02	8,65E-02
$\tau_0$ (s)	2,00E-07	3,84E-07	6,51E-07	1,37E-06	3,07E-06	1,03E-05	3,07E-05	1,01E-04	3,90E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	109								
LB 5000 / 70 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,36	0,35	0,35	0,35	0,34	0,36	0,35	0,35
$\beta$ (-)	0,46	0,45	0,44	0,42	0,40	0,40	0,39	0,38	0,36
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,24E-02	6,52E-02	6,79E-02	7,16E-02	7,50E-02	7,68E-02	7,82E-02	8,42E-02	8,85E-02
$\tau_0$ (s)	2,19E-07	3,86E-07	6,84E-07	1,36E-06	3,25E-06	9,99E-06	2,76E-05	8,76E-05	3,15E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	105								
LB 5000 / 140 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,35	0,35	0,36	0,36	0,34	0,34	0,34	0,35
$\beta$ (-)	0,46	0,46	0,44	0,42	0,41	0,40	0,38	0,37	0,35
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14	0,13	0,13	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,49E-02	6,69E-02	6,99E-02	7,35E-02	7,48E-02	7,96E-02	8,22E-02	8,61E-02	8,81E-02
$\tau_0$ (s)	2,12E-07	4,17E-07	7,24E-07	1,49E-06	4,17E-06	1,13E-05	3,15E-05	1,12E-04	4,54E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	109								
LB 5000 / 210 h									
$\vartheta$ (°C)	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25	- 30
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03	4,12
$\alpha$ (-)	0,35	0,34	0,35	0,35	0,34	0,36	0,34	0,35	0,34
$\beta$ (-)	0,48	0,46	0,45	0,43	0,41	0,39	0,38	0,36	0,36
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,17	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12
$\Delta \varepsilon$ (-)	6,52E-02	6,81E-02	7,39E-02	7,83E-02	8,18E-02	8,48E-02	8,84E-02	9,34E-02	9,65E-02
$\tau_0$ (s)	2,64E-07	4,64E-07	9,43E-07	2,29E-06	5,19E-06	1,31E-05	3,27E-05	2,07E-04	4,34E-04



Tab. P3 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LBH 3000

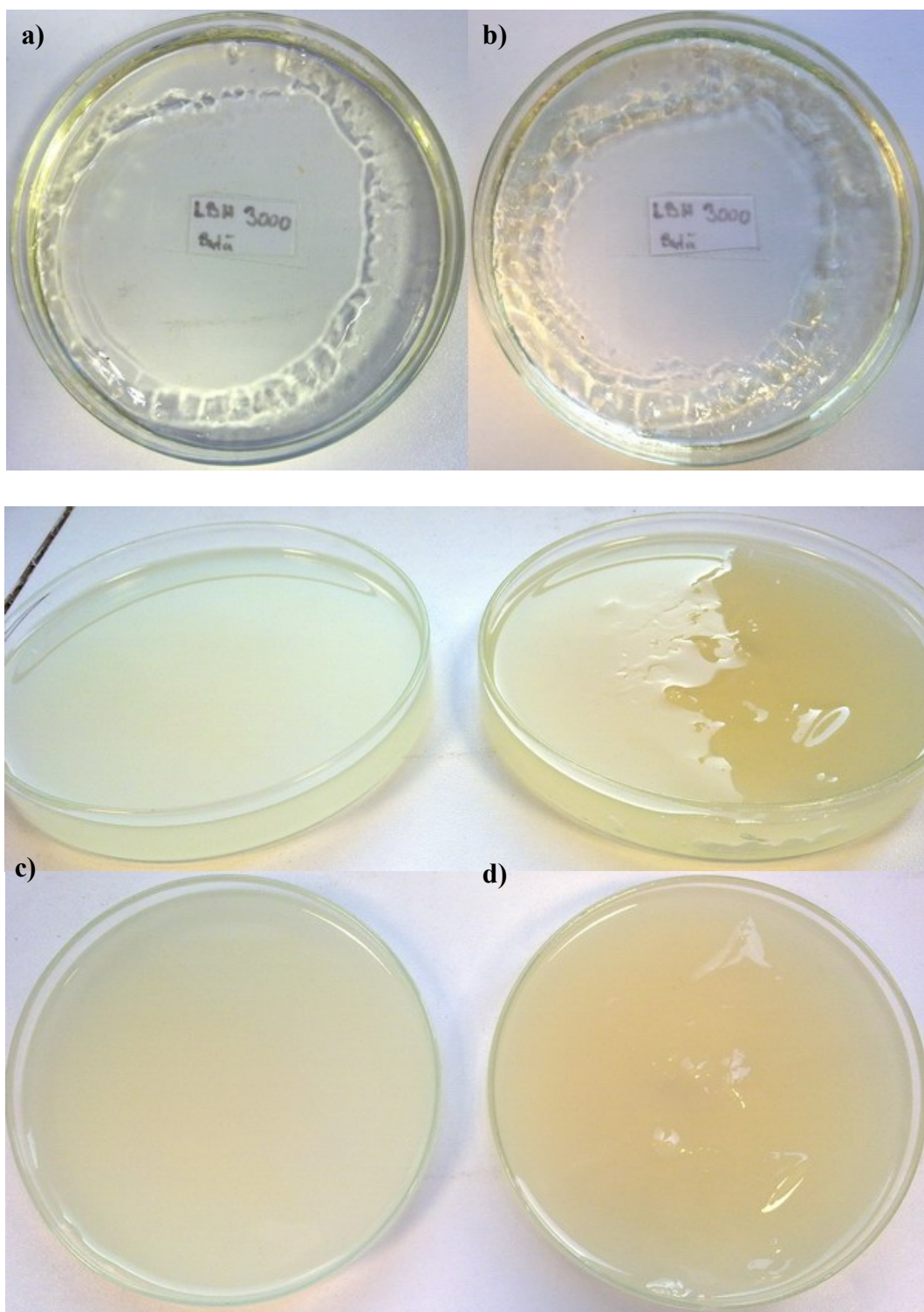
LBH 3000 / 0 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^1$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,38	0,36	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
$\beta$ (-)	0,37	0,37	0,34	0,34	0,33	0,31	0,28	0,27	0,26
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14
$\tau_0$ (s)	1,98E-07	3,25E-07	7,14E-07	2,12E-06	5,32E-06	2,04E-05	6,88E-05	4,17E-04	3,48E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	143								
LBH 3000 / 34 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^1$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,36	0,37	0,38	0,38	0,38	0,38	0,37	0,36	0,38
$\beta$ (-)	0,38	0,37	0,35	0,33	0,32	0,30	0,29	0,27	0,24
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12	0,11	0,11	0,10	0,09
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14
$\tau_0$ (s)	1,71E-07	4,07E-07	7,90E-07	1,89E-06	4,65E-06	1,73E-05	5,90E-05	3,31E-04	2,83E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	139								
LBH 3000 / 70 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^1$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,37	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36	0,36
$\beta$ (-)	0,38	0,36	0,36	0,34	0,32	0,31	0,30	0,27	0,26
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12	0,11	0,11	0,10	0,09
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,10	0,11	0,11	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14
$\tau_0$ (s)	1,70E-07	4,14E-07	8,25E-07	1,72E-06	5,08E-06	1,38E-05	5,41E-05	2,78E-04	2,37E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	136								
LBH 3000 / 140 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^1$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36	0,37	0,38	0,36
$\beta$ (-)	0,37	0,36	0,35	0,33	0,33	0,31	0,30	0,28	0,27
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,11	0,11	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15
$\tau_0$ (s))	2,94E-07	4,14E-07	1,19E-06	2,54E-06	7,27E-06	2,21E-05	9,53E-05	4,41E-04	2,90E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	137								
LBH 3000 / 210 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^1$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,37	0,36	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36
$\beta$ (-)	0,37	0,36	0,35	0,33	0,33	0,31	0,29	0,28	0,27
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,11	0,11	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15
$\tau_0$ (s)	3,49E-07	5,09E-07	1,09E-06	4,13E-06	9,38E-06	2,95E-05	1,20E-04	5,74E-04	1,71E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	132								

LBH 3000 / 350 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,37	0,37	0,36	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36	0,37
$\beta$ (-)	0,37	0,36	0,35	0,33	0,32	0,31	0,30	0,28	0,27
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,11	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17
$\tau_0$ (s)	3,52E-07	5,58E-07	1,58E-06	3,16E-06	1,08E-05	3,82E-05	1,98E-04	4,86E-04	4,86E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	141								
LBH 3000 / 540 h									
$\vartheta$ (°C)	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20	- 25
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95	4,03
$\alpha$ (-)	0,37	0,36	0,37	0,38	0,37	0,38	0,37	0,36	0,38
$\beta$ (-)	0,37	0,36	0,35	0,33	0,32	0,30	0,29	0,27	0,25
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	0,09
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22
$\tau_0$ (s)	5,14E-07	1,01E-06	3,22E-06	7,11E-06	2,98E-05	6,92E-05	4,76E-04	1,77E-03	8,77E-03
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	146								

Tab. P4 Parametry Hariliak-Negamiho funkce získané fitováním a hodnoty aktivačních energií vzorku LBM 32

LBM 32 / 0 h									
$\vartheta$ (°C)	20	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,41	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95
$\alpha$ (-)	0,42	0,41	0,43	0,42	0,42	0,43	0,44	0,45	0,48
$\beta$ (-)	0,83	0,82	0,82	0,81	0,81	0,80	0,79	0,78	0,75
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,35	0,34	0,35	0,34	0,34	0,34	0,35	0,35	0,36
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,39	0,38	0,38	0,37	0,37	0,36	0,35	0,34	0,34
$\tau_0$ (s)	2,24E-07	3,79E-07	7,86E-07	1,72E-06	3,60E-06	9,60E-06	3,30E-05	1,30E-04	6,52E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	121								
LBM 32 / 6 h									
$\vartheta$ (°C)	20	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,41	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95
$\alpha$ (-)	0,42	0,43	0,41	0,42	0,43	0,42	0,44	0,46	0,47
$\beta$ (-)	0,81	0,81	0,81	0,80	0,80	0,80	0,79	0,76	0,74
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,34	0,34	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,35	0,35
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,39	0,39	0,38	0,38	0,37	0,37	0,36	0,35	0,35
$\tau_0$ (s)	2,14E-07	3,81E-07	7,28E-07	1,58E-06	3,61E-06	9,62E-06	2,68E-05	1,33E-04	4,42E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	118								
LBM 32 / 12 h									
$\vartheta$ (°C)	20	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,41	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95
$\alpha$ (-)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,44	0,46	0,48
$\beta$ (-)	0,81	0,81	0,81	0,80	0,80	0,80	0,79	0,76	0,75
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,34	0,34	0,34	0,33	0,34	0,33	0,35	0,35	0,36
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,37	0,36	0,35	0,35
$\tau_0$ (s)	2,03E-07	3,79E-07	7,32E-07	1,51E-06	3,49E-06	8,72E-06	2,65E-05	1,22E-04	4,32E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	120								
LBM 32 / 22 h									
$\vartheta$ (°C)	20	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,41	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95
$\alpha$ (-)	0,41	0,44	0,41	0,43	0,42	0,43	0,44	0,46	0,47
$\beta$ (-)	0,84	0,84	0,83	0,82	0,82	0,81	0,79	0,77	0,74
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,35	0,37	0,34	0,35	0,34	0,35	0,35	0,35	0,35
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35	0,34	0,33	0,33	0,33
$\tau_0$ (s)	2,05E-07	3,80E-07	7,30E-07	1,56E-06	3,56E-06	1,06E-05	2,80E-05	1,02E-04	4,42E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	117								
LBM 32 / 34 h									
$\vartheta$ (°C)	20	15	10	5	0	- 5	- 10	- 15	- 20
$1000 \cdot T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	3,41	3,47	3,53	3,60	3,66	3,73	3,80	3,88	3,95
$\alpha$ (-)	0,48	0,43	0,43	0,42	0,43	0,43	0,45	0,46	0,50
$\beta$ (-)	0,84	0,84	0,84	0,83	0,83	0,83	0,81	0,79	0,78
$\alpha \cdot \beta$ (-)	0,40	0,36	0,36	0,35	0,36	0,36	0,36	0,36	0,39
$\Delta \varepsilon$ (-)	0,35	0,35	0,34	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31
$\tau_0$ (s)	2,00E-07	4,00E-07	7,40E-07	1,74E-06	3,79E-06	1,13E-05	3,21E-05	1,07E-04	5,89E-04
$E_a$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	120								

## Příloha 7



Obr. P9 Vizuální změny na vzorcích: **a)** LBH 3000 / 350 h, **b)** LBH 3000 / 540 h, **c)** LBM 32 / 0 h, **d)** LBM 32 / 34 h